

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GRAZIELA DA SILVA COSTA

EXTRAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS DE RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DA
PIRÓLISE DE BORRA DE PETRÓLEO

Curitiba
2010

GRAZIELA DA SILVA COSTA

EXTRAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS DE RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DA
PIRÓLISE DE BORRA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Paraná como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Curitiba
Maio / 2010

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Bernadete e Domingos, agradeço pelo amor incondicional, pelo apoio e força que me deram durante o mestrado, sempre me incentivando e ensinando-me a tomar decisões sábias com objetivos e propósitos visando sempre um caminho honesto a seguir;

Aos meus irmãos, Cleder e Elton, que sempre me incentivaram demonstrando todo carinho por mim;

Ao meu orientador, Dr. Marco Tadeu Grassi, por toda a confiança, paciência e dedicação na realização desta dissertação. Seu exemplo e seus ensinamentos foram às maiores contribuições para minha formação no período do mestrado;

Ao meu co-orientador, Dr. Gilberto Abate, pelo auxílio, amizade e atenção dispensada durante a realização deste trabalho;

Aos professores Dr. Patrício Guillermo Peralta-Zamora e Dra. Noemi Nagata por todos os comentários, ensinamentos e importantes sugestões para o desenvolvimento do trabalho;

Ao professor Dr. José Roberto Guimarães pelas valiosas contribuições para este trabalho.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda, em especial à minha coordenadora Christine Albrecht Althoff, que me ofereceu a oportunidade de cursar o mestrado e confiou a mim a realização deste trabalho, crendo sempre na minha capacidade em desenvolvê-lo. Agradeço pela sua amizade, por todo incentivo e compreensão, por todos os ensinamentos concedidos a mim durante esta etapa da minha vida;

À Petrobras S/A pelo apoio financeiro;

Ao Grupo de Química Ambiental (GQA), em especial à Mônica Soares de Campos e Vanessa Égea dos Anjos, as quais muito me ajudaram na realização deste trabalho;

À Gilcélia Aparecida Cordeiro (LabQAM), por todo apoio, amizade e pela análise no Infravermelho;

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rocha da UFPR (LAMIR) pela análise de DRX;

À minha amiga Edivaltrys, pela amizade cultivada, incentivo, carinho, ajuda nos momentos difíceis, e que apesar da distância está sempre torcendo pela minha felicidade;

À minha amiga Giseli Niquelatti, pela amizade, apoio, desabafos e momentos de alegria;

Ao companheiro de trabalho Luciano Mangerônio de Freitas, pela amizade, bom ambiente de trabalho, sugestões, troca de conhecimentos e momentos alegres.

Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiii
1.INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Borra de Petróleo.....	3
2.1.1 Destino da Borra de Petróleo.....	4
2.2 Métodos de Tratamento da Borra de Petróleo	5
2.2.1 Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM)	10
2.3 Remediação de solo contaminado/resíduo sólido com espécies metálicas.....	12
2.3.1 Fitoextração assistida por quelantes	12
2.3.2 Extração eletrocinética assistida por quelantes.....	14
2.3.3 Lavagem do solo usando agentes quelantes	15
2.3.3.1 <i>Flushing</i> do solo.....	16
2.3.3.2 <i>Soil heap/column leaching</i>	17
2.3.3.3 Extração em batelada	18
2.4 Agentes Quelantes	19
2.4.1 Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)	19
2.4.2 Ácido Cítrico (AC)	22
2.5 Técnicas analíticas para a determinação de espécies metálicas	23
3. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo geral.....	31
4.MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Técnicas limpas	32
4.2 Resíduo Sólido Petrolífero	32
4.3 Reagentes	35
4.4 Equipamentos.....	36
4.5 Determinação das espécies metálicas	36
4.6 Amostragem	38
4.7 Caracterização do resíduo sólido.....	38
4.7.1 Análise por Espectroscopia de Infravermelho	38
4.7.2 Análise de Difração de Raios X.....	38

4.7.3 Análise Granulométrica.....	39
4.7.4 Procedimento de digestão do resíduo sólido.....	40
4.7.5 Lixiviação do resíduo sólido	41
4.7.6 Solubilização do resíduo sólido.....	42
4.8 Procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator	43
4.8.1 Procedimento de extração seqüencial em batelada das espécies metálicas, controlando o pH do processo e utilizando o EDTA 0,10 mol L ⁻¹ como agente extrator ...	44
4.9 Procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Caracterização do resíduo sólido.....	46
5.1.1 Análise por Espectroscopia de Infravermelho	46
5.2.2 Análise de Difração de Raios X.....	48
5.2.3 Análise Granulométrica.....	50
5.2.4 Determinação das espécies metálicas na massa bruta do resíduo sólido	52
5.2.5 Determinação das espécies metálicas no extrato lixiviado e solubilizado do resíduo sólido	53
5.3 Extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator.....	55
5.3.1 Extração seqüencial em batelada das espécies metálicas controlando o pH do processo e utilizando o EDTA 0,10 mol L ⁻¹ como agente extrator	61
5.4 Extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator	65
6. CONCLUSÕES	71
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Origens dos principais resíduos sólidos oleosos na indústria do petróleo e sua destinação atual.....	5
Tabela 02. Constantes de formação (log K) para os complexos 1:1 metal-EDTA em força iônica de 0,1 a 20 °C.....	20
Tabela 03. Estabilidade em relação ao pH de alguns complexos metal-EDTA.	21
Tabela 04 . Constantes de formação (log K) para os complexos metal-Ácido Cítrico.....	22
Tabela 05. Caracterização físico-química da amostra do resíduo sólido da UNSEAL.....	32
Tabela 06. Caracterização orgânica da amostra do resíduo sólido da UNSEAL.....	34
Tabela 07. Condições operacionais utilizadas nas determinações das espécies metálicas via ICP – OES.....	36
Tabela 08. Espécies metálicas determinadas no estudo com seus respectivos comprimentos de onda via ICP – OES.....	37
Tabela 09. Compostos minerais encontrados no resíduo sólido petrolífero via DRX.....	50
Tabela 10. Análise granulométrica do resíduo sólido da UNSEAL.	51
Tabela 11. Concentração das espécies metálicas presentes na massa bruta do resíduo sólido.	52
Tabela 13. Composição do extrato solubilizado do resíduo sólido conforme NBR 10004:2004.....	55
Tabela 12. Composição do extrato lixiviado do resíduo sólido conforme NBR 10004:2004.	54
Tabela 14. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 6 horas com EDTA em diferentes concentrações.	57
Tabela 15. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 18 horas com EDTA em diferentes concentrações.	59
Tabela 16. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração seqüencial em batelada de 6 horas para cada valor de pH com EDTA 0,10 mol L^{-1}	62
Tabela 17. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 6 horas com ácido cítrico em diferentes concentrações.....	66
Tabela 18. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 18 horas com ácido cítrico em diferentes concentrações.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01. Fluxograma do sistema de Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos.....	11
Figura 02. Representação esquemática da sorção dos complexos metal-quelante pelas raízes da planta, seu transporte e o potencial de lixiviação das espécies metálicas no ambiente da fitoextração realçada pelo quelante	14
Figura 03 . Fluxograma do processo <i>flushing</i> do solo <i>in situ</i> através da injeção (a) irrigação (b) e aspersão (c) da solução de lavagem.....	17
Figura 04. Fluxograma do <i>soil heap/column leaching ex situ</i>	18
Figura 06. Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).	19
Figura 08. Fórmula estrutural do ácido cítrico.	22
Figura 09. Constantes de estabilidade condicional (log K) dos quelatos metal-citrato.....	23
Figura 10. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma.	26
Figura 11. Esquema de uma tocha de ICP.	29
Figura 12. Fluxograma do procedimento de digestão do resíduo sólido conforme a norma USEPA 3051 a.....	40
Figura 13. Fluxograma do procedimento de lixiviação do resíduo sólido conforme a norma NBR 10005:2004.	41
Figura 14. Fluxograma do procedimento de solubilização do resíduo sólido conforme a norma NBR 10006:2004.	42
Figura 15. Fluxograma do procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator.....	43
Figura 16. Fluxograma do procedimento de extração seqüencial em batelada das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator.	44
Figura 17. Fluxograma do procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator.	45
Figura 18. Espectro de infravermelho do resíduo sólido petrolífero.....	47
Figura 19. Difratoograma do resíduo sólido petrolífero.	49
Figura 20. Eficiência de remoção da extração de 6 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA em diferentes concentrações como agente extrator.....	58
Figura 21. Eficiência de remoção da extração de 18 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA em diferentes concentrações como agente extrator.....	60
Figura 22. Eficiência de remoção da extração seqüencial em batelada de 6 horas para cada valor de pH utilizando o EDTA 0,10 mol L ⁻¹ como agente extrator.....	64

Figura 23. Eficiência de remoção da extração de 6 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.	67
Figura 24. Eficiência de remoção da extração de 18 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.	69

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BPC	Bifenilas Policloradas
AC	Ácido Cítrico
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua
DTIS	Dessorção térmica <i>in situ</i>
DRX	Difração de Raios X
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
ETDI	Estação de Tratamento de Efluente Industrial
FRTR	<i>Federal Remediation Technologies Roundtable</i>
HCL	Lâmpada de cátodo oco
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICP – MS	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
ICP – OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
LQ	Limite de Quantificação
LMP	Limite Máximo Permitido
MOS	Matéria Orgânica do Solo
NTA	Ácido Nitrilotriacético
QAV	Querosene de Aviação
RF	Radiofrequência
SAO	Separador Água e Óleo
[S,S]-EDDS	Ácido S,S-etilenodiaminodisuccínico
TTRM	Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos
UNSEAL	Unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas

RESUMO

Nas refinarias e unidades de extração de petróleo, grandes quantidades de borras oleosas são geradas dos processos de extração do petróleo, refinamento do óleo cru e limpeza de equipamentos e dutos em geral. Atualmente, são produzidas cerca de 500 m³/mês deste resíduo na Petrobras (UNSEAL) as quais são acumuladas em diques de contenção. A disposição das borras é um problema para as indústrias petrolíferas, devido ao alto teor de compostos perigosos na sua composição, como as espécies metálicas e os compostos orgânicos carcinogênicos. Dentro dessa perspectiva, a Petrobras S/A em parceria com a Albrecht Equipamentos Industriais Ltda desenvolveram um processo para tratar as borras oleosas, denominado Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM). O resíduo sólido é obtido como um produto secundário no TTRM sendo composto de material orgânico e majoritariamente por material inorgânico como as espécies metálicas, sais, areia, silte e argila. Este resíduo sólido é classificado como Classe I – Perigoso, desta forma, necessitando de tratamento e destinação final adequada. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a extração de espécies metálicas presentes em resíduo sólido petrolífero, usando-se o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido cítrico como agentes extratores. A fim de conhecer a composição do resíduo sólido e posteriormente iniciar o estudo da extração, realizou-se uma caracterização geral com ensaios de lixiviação e solubilização do resíduo sólido, digestão ácida na massa bruta do resíduo sólido, análises de infravermelho, difração de raios X (DRX) e análise granulométrica. As variáveis tempo, concentração dos agentes extratores e pH do processo foram estudadas com o objetivo de obter as condições ótimas do processo de extração das espécies metálicas. O EDTA obteve maior eficiência de remoção das espécies metálicas em relação ao ácido cítrico, devido a sua forte capacidade complexante. As espécies metálicas Ba, Pb e Sr foram praticamente removidas na totalidade no processo de extração sequencial. O Ba e o Sr obtiveram maior eficiência de remoção na extração com EDTA em pH básico e o Pb em pH ácido. A maioria das espécies metálicas obteve maior eficiência de remoção pelo EDTA em meio ácido.

ABSTRACT

Great amounts of wastes are generated in the oil refinery and extraction units during the oil extraction, refinement and equipment cleansing. Currently, 500 m³/month of oil sludge are produced by PETROBRAS (Brazilian Oil Company), which have been stored in levees. Disposition of this type of residues is a major problem to oil industries due to the high content of metals and organic contaminants. Recently a partnership between PETROBRAS and Albrecht Equipments Industrials was established leading to the development of a treatment process named Multiphase Residues Thermal Treatment (MRTT). The solid residue, which is obtained as a secondary product of the MRTT still presents a high content of metallic species, being classified as a hazardous material according to the Brazilian legislation. Taking this aspect into account the present work aimed the extraction of metallic species from the solid treated residue employing EDTA and citric acid as extraction agents. The solid waste was characterized by using X-ray diffractometry and infrared spectroscopy as well as granulometric analysis. Concentration of extraction reagents, pH and contact time were evaluated in order to optimize the extraction processes. EDTA provided the best results when compared to citric acid. Barium, lead and strontium were almost completely removed in the process of sequential extraction. Barium and strontium were removed under alkaline conditions and the lead under acidic conditions. The most of the elements were more efficiently extracted in acidic medium.

1.INTRODUÇÃO

As refinarias de petróleo geram consideráveis volumes de borra oleosa durante a produção de óleo e atividades de processamento. As borras oleosas geradas na indústria petrolífera incluem a borra dos separadores de água e óleo (API), a borra dos flotores a ar dissolvido e a ar induzido, a borra do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, as borras biológicas, as borras da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, entre outras (Burton e Ravishankar, 1989)

As borras oleosas geradas durante as operações de exploração e refinamento do óleo cru variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que os gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos. Geralmente, estes resíduos contêm 5-60 % de óleo, 30-90 % de água e 5-40 % de partículas minerais (Francis e Stehmeier, 1991).

Os constituintes típicos incluem elementos químicos tóxicos tais como arsênio, cádmio, cromo, chumbo, bário, mercúrio, selênio e prata, compostos orgânicos como as bifenilas policloradas (BPC), hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos inorgânicos como amônia e ácido sulfídrico. Conseqüentemente, a liberação deles no meio ambiente é estritamente controlada e eles estão classificados prioritariamente como poluentes ambientais pela Agência de Proteção Ambiental norte-americana, por ser uma ameaça grave ao ambiente (Marks *et al.*, 1992)

O tratamento e a disposição da borra oleosa representam os maiores desafios para as indústrias de petróleo. A borra oleosa consome uma parcela elevada do orçamento da planta de produção e refino do petróleo. Diversas tecnologias convencionais para o tratamento e disposição da borra oleosa têm sido executadas, tais como o *landfill*, tratamento biológico, incineração, entre outros. Porém, nenhuma tecnologia tem alcançado atualmente uma solução altamente satisfatória e eficaz do ponto de vista ambiental. Conseqüentemente, existe uma necessidade de tecnologias ambientais capazes de neutralizar eficazmente a borra oleosa e de reduzir seus impactos adversos no ambiente (Klein, 2000).

Dentro dessa perspectiva, a empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda e a Petrobras S/A desenvolveram um processo de tratamento e reciclagem de borra oleosa, denominado Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM). O TTRM consiste de processos físico-químicos como a evaporação, dessorção e pirólise branda. No processamento da borra oleosa no TTRM tem-se a geração de óleo, água e do resíduo sólido, o qual é o objeto deste estudo, sendo classificado como Classe I – Perigoso por

apresentar elevada concentração de compostos tóxicos, tais como as espécies metálicas, desta forma necessitando de tratamento e disposição final adequadas.

Diversas técnicas *in situ* e *ex situ* tem sido introduzidas para remediar solos e resíduos sólidos contaminados com espécies metálicas, tais como a fitoextração, eletrocinética e processos de lavagem. A tecnologia *ex situ* de lavagem do solo geralmente emprega ácidos, bases, surfactantes, água, agentes redutores e principalmente agentes quelantes como agentes extratores no processo. Depois do tratamento químico, o solo é lavado com água para remover os contaminantes residuais e os resíduos dos agentes extratores, resultando em um solo descontaminado, o qual pode retornar ao local de origem (Peters, 1999).

Os agentes quelantes, tais como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido cítrico formam fortes compostos metal-quelante e desta forma tornando-se altamente efetivos na remediação de solos contaminados com espécies metálicas (Kim e Ong, 2000).

Dentro desse contexto, o principal objetivo deste projeto de pesquisa consiste na extração de espécies metálicas presentes em resíduo sólido petrolífero utilizando o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido cítrico como agentes extratores, visando o tratamento e disposição final adequados para este resíduo sólido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Borra de Petróleo

Nas indústrias petrolíferas, grandes quantidades de borras de petróleo, também conhecidas como borras oleosas, são geradas no processamento primário dos fluidos na exploração e produção de petróleo e nos processos de refinamento do óleo cru. Estima-se que cada refinaria produza cerca de 30.000 toneladas métricas destas borras oleosas a cada ano (Zhiqi *et al.*, 2007). As borras de petróleo são caracterizadas por três fases multicomponentes; as borras orgânicas contendo água, o óleo e os sólidos, sendo geralmente classificada como Classe I – Perigosos, de acordo com a NBR 10004:2004.

As borras oleosas contêm principalmente compostos orgânicos e uma grande quantidade de combustíveis com elevado poder calorífico. Elas apresentam também compostos inorgânicos, espécies metálicas, óleos e graxas, microrganismos (bactérias e fungos), nutrientes (nitrogênio e fósforo), hidrocarbonetos (benzeno, xileno e tolueno) e muitos outros compostos potencialmente tóxicos (Shie *et al.*, 2000).

A PETROBRAS/UNSEAL (Unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas) possui no seu Ativo de Produção Sergipe – Terra (ATP/ST), com sede no município de Carmópolis, Estado de Sergipe, o maior produtor de borras oleosas, originadas principalmente nos separadores água e óleo (SAO) e nas limpezas de tanques e vasos das Estações Coletoras.

A borra oleosa da UNSEAL é composta principalmente de silicatos, óleo, água e produtos químicos utilizados no processo, necessitando de tratamento para disposição final. O processamento primário dos fluidos faz a separação do óleo, do gás, da água e dos resíduos sólidos. O óleo e o gás voltam para o processo, a água vai para tratamento e reinjeção, e o resíduo vai para a área de tratamento e destinação final de resíduos.

Atualmente, são produzidos cerca de 500 m³/mês de borras oleosas no ATP/ST que são acumuladas em um dique de borras oleosas, situado na área de tratamento e destinação final de resíduos da UNSEAL (Petrobras, 2008).

2.1.1 Destino da Borra de Petróleo

Resíduos como as borras de petróleo vinham sendo, até um passado bastante recente, acondicionados em tanques ou dispostos em aterros, de forma praticamente aleatória, mesmo em países desenvolvidos, em função da inexistência, até então, de uma legislação ambiental mais específica (Asia *et al.*, 2006).

A legislação ambiental brasileira não apresentava, até 1979, maiores preocupações com a disposição de resíduos sólidos. Somente a partir desta época é que apareceram explícitas as primeiras normas e regulamentos a respeito do tema, determinando o uso de técnicas de tratamento e disposição finais mais adequadas. Durante muitos anos, a maior preocupação com os resíduos oleosos se situou apenas na redução do teor de óleo contido nos mesmos. Pensava-se em recuperar desta forma uma parcela com valor comercial, sobrando ao final deste processo um resíduo sólido ou semi-sólido chamado de borra de petróleo ou borra oleosa, o qual, por não ser comercializável era acumulado em lagoas ou diques (Amaral e Domingues, 1990).

A acumulação deste resíduo em diques de contenção pode vir a contaminar os corpos hídricos adjacentes, degradando o solo devido à presença de água com elevada salinidade, escorrendo para os rios e gerando poluição, mortandade de peixes, contaminação pela presença de espécies metálicas, e bem como a contaminação das águas subterrâneas (Purohit e Khanna *et al.*, 1997).

A disposição das borras oleosas é um problema para as indústrias de petróleo, devido ao alto teor de compostos perigosos presentes, como as espécies metálicas ou os compostos orgânicos carcinogênicos como o fenol e o benzeno (Al-Futaisi *et al.*, 2007).

Em razão da preocupação com a disposição destes resíduos oleosos, começaram a ser realizados estudos sobre a destinação final. A Agência de Proteção Ambiental norte-americana identificou a origem dos principais resíduos sólidos oleosos da indústria de petróleo e sua destinação (Tabela 01).

Como mostrado na Tabela 01, a maioria dos resíduos oleosos da indústria de petróleo era disposta em lagoas ou diques de borras oleosas. Na década de 80 utilizou-se a técnica de espalhamento dessas borras em grandes áreas (*landfarmings*), misturando-as com o solo, nutrientes (N, P, K) e calcário, facilitando sua degradação por organismos do solo. No início dos anos 90, a progressiva saturação dos *landfarmings* e os problemas causados por chuvas, aeração e homogeneização incorretas das misturas, começaram a impedir a expansão das refinarias, além de aumentar os riscos ambientais, pois a chuva pode lixiviar as espécies metálicas, assim como outros contaminantes, presentes no óleo que poluem as águas superficiais e subterrâneas (Prame *et al.*, 2003).

Tabela 01. Origens dos principais resíduos sólidos oleosos na indústria do petróleo e sua destinação atual.

RESÍDUO	ORIGEM	DESTINO ATUAL
1 – Resíduo de limpeza de tanques de petróleo	Regiões de produção, Terminais e Refinarias	<i>Landfarming*</i> , lagoas ou diques de borras
2 – Resíduo de limpeza de tanques de derivados	Refinarias, Terminais e Bases de Distribuição	<i>Landfarming</i> , lagoas ou diques de borras
3 – Resíduo de limpeza de separadores de água e óleo (SAO)	Regiões de produção, Refinarias, Terminais e Bases de Distribuição	<i>Landfarming</i> , lagoas ou diques de borras
4 – Resíduo de limpeza de caixas e canaletas do sistema de efluentes	Regiões de produção, Refinarias, Terminais e Bases de Distribuição	<i>Landfarming</i> , lagoas ou diques de borras
5 – Resíduo oleoso salino	Regiões de produção (dessalgadoras)	Armazenamento em tambores, lagoas ou diques de borras
6 – Cascalho oleoso de perfuração	Distritos de perfuração	Lagoas ou diques de borras
7 – Resíduo de limpeza de equipamentos em geral	Regiões de produção e Refinarias	<i>Landfarming</i> , lagoas ou diques de borras

Fonte: Amaral e Domingues (1990)

* Aplicação do resíduo no solo.

2.2 Métodos de Tratamento da Borra de Petróleo

Durante muito tempo a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo situou-se apenas na redução do teor de óleos contidos nestes. Este procedimento visava recuperar a parcela com valor comercial, sobrando ao final deste processo um resíduo conhecido como borra de petróleo, que por sua vez, era acumulado em lagoas ou diques (Amaral e Domingues, 1990).

De acordo com Neder (1998), este tipo de disposição foi a solução utilizada durante muitos anos por indústrias petrolíferas, tanto no Brasil como em outros países. No entanto, este tipo de disposição mostra-se arriscada, uma vez que favorece a fuga de hidrocarbonetos voláteis para a atmosfera, além de contribuir para a contaminação do solo e dos recursos hídricos subterrâneos.

A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados nestas unidades aliado à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços no sentido de buscar soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente.

A busca por tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos mais empregados no tratamento desses resíduos são: a) Incineração; b) Co-Processamento; c) Compostagem; d) Incorporação em Indústrias Cerâmicas; e) Solidificação/Estabilização; f) Dessorção térmica, entre outros (Buyukkamaci e Kucukselek, 2007).

a) Incineração

A Incineração é um método de tratamento recomendado para resíduos perigosos que não podem ser reciclados, reduzidos ou dispostos de maneira segura em um aterro. É um processo de oxidação térmica, no qual os resíduos perigosos são convertidos através do oxigênio presente no ar, em gases e resíduos sólidos incombustíveis. Portanto, este método de tratamento incorpora processos tais como redução de volume e massa, detoxificação, inertização do resíduo e recuperação de energia (Visvanathan, 1996).

Os incineradores usados são os tipos de combustão em leito fluidizado e fornalhas com temperaturas de combustão de 800 – 900 °C. Contudo, durante o processo da incineração os principais problemas encontrados são: (1) emissões atmosféricas (gases e particulados) (2) temperatura elevada do leito, (3) formação freqüente de clinker (escória), (4) alta temperatura do fluxo de gás, e (5) excesso de pressão (Chang *et al.*, 2000).

b) Co-Processamento

Os resíduos perigosos podem ser incinerados entre outros, em instalações individuais ou industriais, tais como fornos de cimento e cal, caldeiras industriais e de alto forno; em tais situações o processo é conhecido como co-incineração (Visvanathan, 1996).

Os fornos de cimento e cal, devido às altas temperaturas (1400 °C ou mais), ao grande tempo de residência dos gases e da alcalinidade do material (produto), são excelentes equipamentos para destruição de resíduos perigosos, particularmente os orgânicos halogenados. No entanto, nem todos os resíduos incineráveis são passíveis de serem processados em fornos de cimento. Os mais usuais são os líquidos com alto poder calorífico e baixo teor de água, sólidos e metais. O teor de água normalmente é limitado

a 1% em volume e o de metais deve ser baixo para evitar o entupimento dos queimadores, já o teor de sólidos geralmente é limitado a 20 % (Rocca *et al.*, 1993).

A queima de resíduos industriais em fornos de cimenteiras é limitada tanto em função das emissões de poluentes para atmosfera, quanto em decorrência da manutenção das características técnicas do cimento produzido, impondo assim sérias limitações em relação aos resíduos aceitos para serem co-processados. Muitos resíduos não têm sido aprovados para serem tratados por este processo, dentre eles os que contêm compostos, tais como: dioxinas, organoclorados, precursores ou formadores de bifenilas policloradas (BPC's), explosivos, radioativos, hospitalares, agrotóxicos, pesticidas, resíduos com altos teores de cloro, enxofre e metais pesados (Rocca *et al.*, 1993).

c) Compostagem

A compostagem como tratamento para resíduos da indústria petrolífera passou a ser visto como uma alternativa interessante para unidades de produção localizadas em locais distantes dos centros de tratamento, onde o custo com o transporte dos resíduos era considerado proibitivo.

Segundo Nordrum e colaboradores (1992), a compostagem apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos de tratamento, dentre as quais cita-se:

- a) O tratamento pode ser feito no próprio local de geração, evitando assim o custo de transporte;
- b) Os hidrocarbonetos contidos nos resíduos são destruídos, eliminando a responsabilidade a longo tempo;
- c) Requer muito menos área do que o tratamento por *landfarming*;
- d) Oferece um material estabilizado que pode ser usado no melhoramento do solo, evitando a acumulação de material tratado.

Como desvantagens deste processo destacam-se a limitação quanto ao teor de óleos e graxas (< 25%), a necessidade de incorporar às massas de resíduos agentes expansores de volume, visto que os lodos de refinaria são tipicamente viscosos e impedem a passagem do ar em sua massa. A adição de nutrientes, também é necessária, a fim de garantir condições adequadas para o desenvolvimento da atividade microbiana aeróbia.

d) Incorporação em Indústrias Cerâmicas

A partir de 1988, considerando a conveniência de racionalização de custos na área de tratamento de resíduos, passaram a ser estudados pela Petrobras alternativas de disposição dos resíduos em outros processos industriais, como por exemplo, na indústria cerâmica. O emprego de resíduos oleosos em cerâmicas vermelhas (estruturais) vem sendo estudado sob a ótica mais moderna de reciclagem e reaproveitamento de resíduos ao invés da disposição no solo.

O uso desta técnica promove uma redução na quantidade de resíduos a serem dispostos e por outro lado constitui-se em uma fonte alternativa de matéria-prima de baixo custo para a indústria cerâmica. Contudo, tais processos devem vir sempre acompanhados de uma avaliação ambiental devido a possíveis impactos provenientes da produção e da utilização deste material.

Segundo Amaral e Domingues (1990) a adição de resíduos oleosos na indústria cerâmica pode levar a incrementos de emissão de poluentes nas fases de secagem e queima. Na fase de secagem, os componentes mais voláteis dos resíduos podem se desprender da massa argilosa e serem emitidos para a atmosfera. Na fase de queima, os hidrocarbonetos liberados são incinerados, não havendo emissão significativa destes para a atmosfera. Por outro lado, ocorre a geração de dióxido de enxofre (SO_2) devido à combustão do enxofre, elemento que normalmente encontra-se ligado aos hidrocarbonetos mais pesados do resíduo.

e) Solidificação/Estabilização

Nesta tecnologia, os resíduos tóxicos são misturados com materiais que tendem a criar uma matriz sólida altamente impermeável, dessa forma capturando ou fixando os resíduos dentro desta estrutura. Os mecanismos deste processo de captura ou fixação podem ser físicos ou químicos ou físico-químicos (Visvanathan, 1996). Na aplicação da tecnologia de Solidificação/Estabilização vários agentes podem ser utilizados: cal, cimento, polímeros orgânicos, materiais termoplásticos, materiais absorventes, materiais cerâmicos, além do processo de vitrificação.

Segundo *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR, 2006), a técnica de solidificação/estabilização destaca como principal vantagem a transformação de um resíduo num novo material com elevada resistência, o que possibilita seu emprego em

obras de engenharia como base e sub-base de pavimentos rodoviários. A técnica apresenta também outras vantagens, tais como:

- Aplicável a uma grande variedade de contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais pesados, sendo que os dois podem ser tratados em uma só etapa;
- Baixo custo devido ao uso de uma grande variabilidade de agentes estabilizadores e relativamente baixo custo de aditivos e reagentes;
- Aplicável a diferentes tipos de solo e resíduos;
- Usa equipamentos facilmente disponíveis e simples.

Comparada às diversas técnicas de remediação existentes, a técnica de solidificação/estabilização apresenta desvantagens, tais como:

- Os contaminantes não são destruídos ou removidos;
- O volume de solo tratado pode aumentar significativamente com a adição dos reagentes (em alguns casos este aumento pode ser o dobro do volume original);
- Falta de homogeneidade em misturas *in situ*;
- Perda da eficiência ao longo do tempo pela degradação da matriz cimentante;
- Emissões de compostos orgânicos voláteis e particulados podem ocorrer durante o processo de mistura, requerendo controle extensivo das emissões;
- Profundidade de contaminantes pode limitar alguns tipos de processos de aplicação;
- O material solidificado pode impedir o uso futuro do local.

f) Dessorção Térmica

A dessorção térmica é um método de remediação que separa fisicamente os contaminantes voláteis e alguns semi-voláteis do solo, borra lama e sedimento, por aquecimento direto em temperaturas altas por um período de tempo suficiente para volatilizar a água e os contaminantes sem oxidá-los para posterior tratamento dos gases (EPA, 1995).

Segundo Terratherm (2003), a técnica de dessorção térmica *in situ* (DTIS) utiliza a transmissão direta de calor para remoção de substâncias químicas perigosas de meios sólidos, como rocha, solos e lamas. É um método de aplicação rápida e tem mostrado eficiência na limpeza de áreas afetadas por uma grande variedade de contaminantes voláteis e semi-voláteis.

A maior vantagem do uso da técnica de dessorção térmica *in situ* é que ela pode ser efetiva tanto para locais com nível muito baixo de contaminação, quanto para locais altamente contaminados. A destruição dos contaminantes *in situ* é completa e o processo não é prejudicado pela heterogeneidade do subsolo. Este método, quando comparado a

outras técnicas de remediação *in situ*, não requer que produtos químicos de qualquer natureza sejam injetados no subsolo como auxílio no processo de remediação (Duarte, 2004).

A DTIS tem características as quais lhe dão um diferencial em relação a outros métodos (EPA, 1999), como:

- Aplicável diretamente na superfície próxima a contaminação;
- Efetividade para uma grande variedade de contaminantes (até aqueles com pontos de ebulição substancialmente maiores que o da água);
- Habilidade de reduzir a contaminação para níveis muito baixos e
- Facilidade de operação para remediação rápida e barata de uma variedade ampla de solos em condições de superfície.

De acordo com Wood (1997) o processo de dessorção térmica apresenta também algumas desvantagens, tais como:

- Alto custo de alguns métodos devido ao alto requerimento de energia;
- O solo pode ser destruído pelas altas temperaturas;
- Os metais pesados não podem ser removidos;
- Controle de emissões atmosféricas requer incluir condensação de metais voláteis.

Atualmente, a reciclagem de borras oleosas é o processo mais adequado de tratamento. Com a reciclagem das borras oleosas é possível reutilizar o óleo no reprocessamento do petróleo ou como fonte de energia. A reciclagem do óleo e da borra pode minimizar a disposição de poluentes e diminuir o uso de fontes naturais não-renováveis (França *et al.*, 2009).

2.2.1 Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM)

A empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda com um contrato de cooperação tecnológica com a Petrobras S/A desenvolveu um processo denominado Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM). A tecnologia trata de modo economicamente viável, desde resíduos multifásicos orgânicos (esgotos municipais) quanto borras de petróleo, passando por argilas de percolação de querosene de aviação (QAV), lodos de estação de tratamento de efluente industrial (ETDI) e resíduos orgânicos de curtumes entre outros resíduos.

O tratamento térmico de resíduos multifásicos prevê o tratamento de resíduos com teor ilimitado de água, óleo e sólidos, permitindo de modo integrado o aproveitamento do óleo agregado ao resíduo.

O resíduo é submetido a processos físico-químicos (evaporação, dessorção e pirólise branda) originando quebra de moléculas pesadas, como resinas e asfaltenos, sendo uma tecnologia limpa e deste modo possibilitando a conversão sobre 99 % da matéria orgânica presentes nas borras oleosas.

O equipamento denominado TELAB foi projetado para operar em velocidades controladas de transporte em atmosfera inerte. O ganho é a recuperação de frações de hidrocarbonetos úteis do petróleo. A água associada ao resíduo (água de reação) é coletada e direcionada para estações de tratamento de efluentes.

O aperfeiçoamento obtido é a solução longamente buscada e até agora não encontrada para tratamento de borras de petróleo de forma rápida, econômica e ambientalmente correta, obtendo ainda receita para a empresa com uma taxa de retorno interno na ordem de 32 %.

Um fluxograma simplificado ilustrando o sistema de Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos é mostrado na Figura 01.

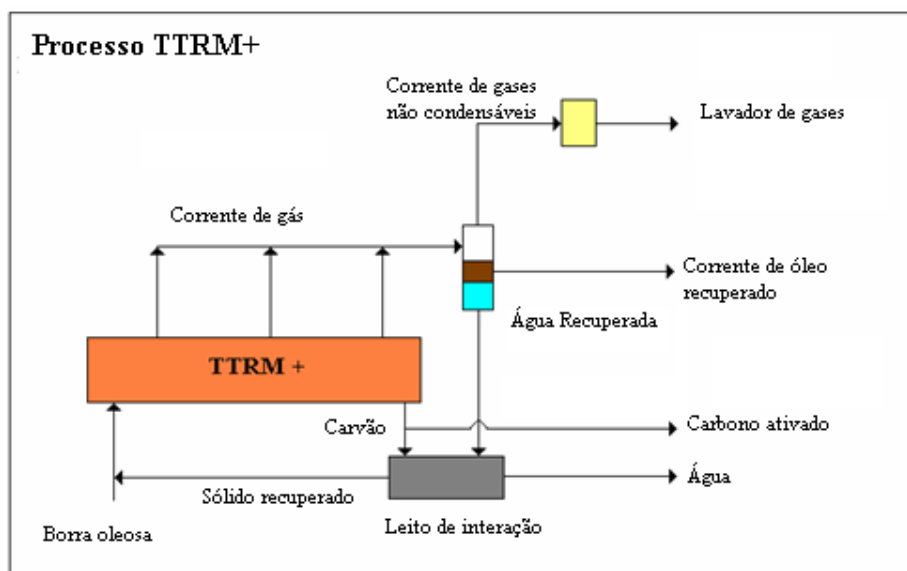


Figura 01. Fluxograma do sistema de Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos.

Fonte: Albrecht Equipamentos Industriais Ltda

O processo consiste no uso de um reator, o qual opera em diferentes temperaturas e gradiente de aquecimento, composto por três condensadores e um lavador de gases, permitindo a recuperação de gases e óleos de baixa e média viscosidade.

O reator possui de três zonas específicas e a temperatura pode ser ajustada de acordo com as características do resíduo. Na primeira zona com temperatura de 80 °C, são produzidos misturas de gases voláteis composto basicamente por água e hidrocarbonetos do petróleo. Em uma segunda zona na faixa de 180 °C, onde a dessorção térmica é realizada, existe uma pequena concentração de água e óleo com viscosidade baixa. Na terceira zona, com temperatura de 250 °C, acontece uma conversão parcial das frações pesadas em compostos de massa molar baixa, produzindo um óleo com média viscosidade. Os gases não condensáveis são carregados para o lavador de gases, onde são tratados com água e reagentes químicos.

O resíduo alimentado é introduzido no reator na presença de vácuo e atmosfera inerte; o resíduo então é deslocado ao longo do reator tubular através de uma rosca transportadora, as diferentes zonas são sucessivamente aquecidas produzindo gases condensáveis sendo independentemente coletados nos condensadores conectados ao lavador de gases visando a lavagem dos contaminantes.

O resíduo sólido, o qual é obtido como um produto secundário no processo é composto de material orgânico e majoritariamente por material inorgânico como areia, sais e espécies metálicas. Este resíduo é geralmente classificado como Classe I – Perigoso, desta forma, necessitando de tratamento e destinação final adequados para não colocar em risco a saúde da população e a sanidade do meio ambiente (Costa, 2006).

2.3 Remediação de solo contaminado/resíduo sólido com espécies metálicas

Existem dois tipos principais de remediação de solos contaminados com espécies metálicas: (1) a remediação *in situ*, a qual o tratamento do solo contaminado é feito no próprio local e, (2) a remediação *ex situ*, a qual consiste em escavar o solo contaminado para aplicar o tratamento em outro local (Mulligan *et al.*, 2001).

Nos anos recentes, efetivos métodos para a remoção de espécies metálicas de borras municipais e industriais têm sido muito estudados. A aplicação da fitoextração, extração eletrocinética e lavagem do solo, são alguns exemplos (Babel e Dacera, 2006).

2.3.1 Fitoextração assistida por quelantes

A idéia de usar plantas para remediar os solos contaminados com espécies metálicas tem atraído muitas pesquisas nos últimos anos. Mas devido a limitação de espécies de plantas com capacidade elevada para acumular as espécies metálicas,

especialmente espécies metálicas com baixa biodisponibilidade no solo, tal como o Pb, uma alternativa usando quelantes para melhorar a sorção das espécies metálicas pelas plantas tem sido proposta (Luo *et al.*, 1995).

Uma avaliação cuidadosa é exigida para determinar a biodegradação e a toxicidade dos agentes quelantes e de seus complexos com as espécies metálicas nos solos (Means *et al.*, 1980; Borgmann e Norwood, 1995; Nortemann, 1999; Grčman *et al.*, 2001; Romkens *et al.*, 2002). Embora o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) foi reconhecido como o quelante mais eficiente para aumentar a sorção das espécies metálicas por plantas, especialmente para a sorção do Pb, a baixa biodegradabilidade química não lhe faz uma boa escolha para aplicações em grande escala (Kos e Lestan, 2004; Tandy *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2005). Nos anos recentes, o foco da pesquisa tem deslocado um pouco mais para os quelantes biodegradáveis, tal como o NTA (ácido nitrilotriacético), [S,S]-EDDS (ácido S,S-etilenodiaminodisuccínico), e outros. O uso destes quelantes biodegradáveis para melhorar a sorção das espécies metálicas pelas plantas e limitar a lixiviação das espécies metálicas do solo transformou-se em um campo de pesquisa atrativo. A otimização e a aplicação desta tecnologia devem ser baseadas na compreensão dos processos importantes envolvidos, como a solubilização das espécies metálicas na aplicação dos quelantes, da sorção das espécies metálicas pelas raízes das plantas, e de seu transporte para as plantas. Para prevenir a possibilidade de movimentação do metal-quelante nos lençóis freáticos e reduzir o impacto destes quelantes residuais nos microorganismos do solo, a seleção e a quantidade dos quelantes e o processo de aplicação deles são importantes, tão bem quanto as técnicas de irrigação e o tempo de aplicação do quelante (Blaylock *et al.*, 1997; Evangelou *et al.*, 2007; Luo *et al.*, 2007).

No processo da fitoextração assistido por quelantes, este é aplicado no solo contaminado. Primeiro, o quelante pode complexar as espécies metálicas da matriz do solo, e as espécies metálicas mobilizadas movem-se para a rizosfera pela sorção das raízes das plantas. As quantidades de espécies metálicas biodisponíveis na solução do solo são principalmente determinadas pelas propriedades do solo e do quelante que é aplicado (Huang *et al.*, 1997; Kos e Lestan, 2004; Tandy *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2005). Uma exposição esquemática do processo de fitoextração é mostrada na Figura 02.

As plantas saturadas com metal podem passar por tratamento térmico para redução de biomassa e conseqüente disposição final ou ser utilizadas para reciclagem do metal (Nascimento e Xing, 2006).

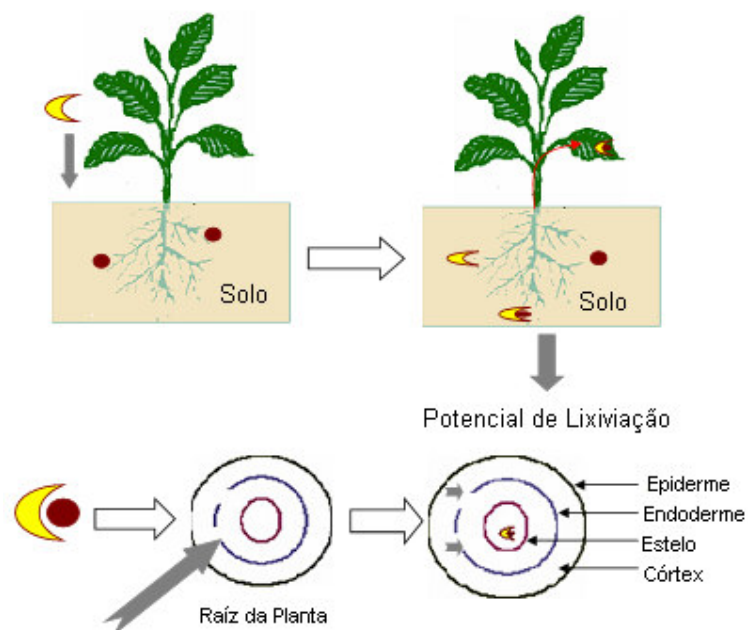


Figura 02. Representação esquemática da sorção dos complexos metal-quelante pelas raízes da planta, seu transporte e o potencial de lixiviação das espécies metálicas no ambiente da fitoextração realçada pelo quelante (os círculos vermelhos e amarelos representam as espécies metálicas e o quelante aplicado no solo, respectivamente).

Fonte: Lestan *et al.* (2008)

2.3.2 Extração eletrocinética assistida por quelantes

Quando um campo elétrico de corrente contínua é imposto através de uma massa úmida do solo contaminado, o fluido do poro migra por eletro-osmose e os íons migram para os eletrodos. Combinando estes dois mecanismos de remoção resulta na extração eletrocinética das espécies metálicas contaminantes dos solos.

Durante o tratamento da eletrocinética do solo, os íons hidrogênio (H^+) são gerados no anodo devido a eletrólise da água. Um baixo pH desenvolve através do solo (exceto no cátodo onde o OH^- é gerado), causando a dessorção dos contaminantes metálicos da fase sólida do solo. Os íons metálicos dissolvidos são então removidos da solução do solo pela migração iônica e redução no cátodo (Acar e Alshawabkeh, 1993).

Entretanto, um elevado tamponamento do solo e uma elevada capacidade de troca iônica pode impedir a acidificação do solo e assim diminuir a eficiência de extração eletrocinética das espécies metálicas tóxicas. Em tais condições, a adição de um agente quelante no solo pode aumentar a extração eletrocinética. O EDTA tem sido freqüentemente testado, uma vez que o mesmo forma complexos estáveis e solúveis em

água com muitas espécies metálicas (Yeung *et al.*, 1996). A extração eletrocinética realçada por um quelante é promissora para tratar a contaminação em profundidades moderadas, solos com grãos finos, elevado teor de argila ou matéria orgânica, onde a aplicação das tecnologias de lavagem do solo é ineficaz.

2.3.3 Lavagem do solo usando agentes quelantes

A lavagem do solo contaminado envolve a separação das espécies metálicas tóxicas, pela solubilização em uma solução de lavagem. Os ácidos e agentes quelantes são os mais usados na lavagem do solo (Peters, 1999). Os ácidos dissolvem os carbonatos e trocam as espécies metálicas da superfície do solo onde os íons H^+ são atraídos mais fortemente do que os cátions das espécies metálicas tóxicas. Os agentes quelantes dessorvem as espécies metálicas do solo formando compostos de coordenação (complexos) metal-quelante de alta estabilidade e solúveis em água. Estes complexos, impedem a precipitação e a sorção das espécies metálicas, e não liberam os íons metálicos a menos se houver uma significativa queda no pH do solo. Uma vez que as soluções ácidas podem causar a deterioração nas propriedades físico-químicas do solo, os agentes quelantes são considerados para serem ambientalmente menos destrutivos do que os ácidos (Xu e Zhao, 2005).

Algumas considerações importantes a respeito da seleção dos agentes quelantes nas soluções de lavagem estão listadas a seguir (Peters e Shem, 1992; Hong e Jiang, 2005):

- Força da Extração. O quelante deve ser capaz de formar complexo forte e estável com as espécies metálicas sobre uma ampla escala de pH.
- Seletividade de extração com as espécies metálicas.
- O potencial para recuperar o quelante saturado. Se o quelante é reciclado e reusado no processo diversas vezes, deve ter baixa biodegradabilidade no solo.
- Os complexos metal-quelante devem ter baixa afinidade de adsorção com o solo.
- O quelante deve ter baixa toxicidade.
- O quelante deve ter um baixo custo.

Muitos quelantes (na maior parte os ácidos aminopolicarboxílicos) têm sido testados para a lavagem do solo. Na literatura, o EDTA (Na_2EDTA) é o agente quelante mais freqüentemente citado para a extração das espécies metálicas dos solos, por causa da sua eficiência, disponibilidade e custo relativamente baixo.

Uma vez que os constituintes comuns do solo (por exemplo, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) competem com as espécies metálicas pelos locais ligantes dos agentes

quelantes, uma quantidade em excesso do quelante é necessária para garantir a remoção adequada dos contaminantes. Elliott e Brown (1989) relataram que mais do que 95 % do Pb presente no solo foi removido quando uma proporção molar de 2:1 de EDTA/Pb foi usada. A eficiência de remoção foi menor quando uma proporção equimolar foi utilizada.

As constantes de estabilidade de formação dos complexos metal-quelante e assim a eficiência da extração quelante das espécies metálicas são dependentes do pH. A remoção de grandes quantidades de espécies metálicas tem sido freqüentemente observadas em níveis de pH menores (Van Benschoten e Matsumoto, 1997). Contudo, Vandevivere *et al.* (2001) relataram que o meio básico foi ótimo para a remoção de Pb, Zn e Cd com [S,S]-EDDS. A formação dos complexos nos solos é controlada pela cinética de todas as reações de complexação, adsorção na fase sólida do solo e dissolução mineral (Nowack, 2002).

Estas interações são difíceis de prever e dependem dos contaminantes e das condições do solo. A aplicação do quelante em diversas pequenas dosagens resulta freqüentemente na extração considerável de mais espécies metálicas do que usar uma única grande dose (Finzgar e Lestan, 2007). Na prática, a escolha do pH da solução de lavagem, a concentração do agente quelante e o modo de aplicação, a proporção ótima de solo/solução de lavagem, o tempo de retenção (reação) da solução do agente quelante no solo e a técnica de lavagem designada do solo deve conseqüentemente ser selecionada individualmente para cada caso de remediação. As técnicas de lavagem do solo compreendem o *flushing* do solo, *soil heap / column leaching* e a extração em batelada.

2.3.3.1 *Flushing* do solo

O *flushing* do solo é uma técnica *in situ* de lavagem aplicável as condições específicas do solo, no qual a zona contaminada é sustentada por um material não permeável, no qual permite que a solução de lavagem seja bombeada e tratada (Garcia-Delgado *et al.*, 1998; Khan *et al.*, 2004). O método é apropriado para solo ou sedimento arenoso com condutividade hidráulica elevada. Como mostrado na Figura 03, a solução de lavagem é forçada através da matriz do solo via injeção ou é infiltrada no solo usando sistemas borrifadores ou dispositivos similares. A solução de lavagem é bombeada de um poço fixo de recuperação instalado abaixo da área contaminada. A solução de lavagem deve ser tratada para remover as espécies metálicas e a água do processo reusada no processo de *flushing*.

O tratamento da solução de lavagem pode ser mais difícil do que a remediação própria do solo (Mulligan *et al.*, 2001). A desvantagem da lavagem do solo *in situ* é o baixo grau de controle sobre o movimento dos contaminantes nas áreas indesejáveis. A hidrologia do local deve, conseqüentemente, ser precisamente compreendida.

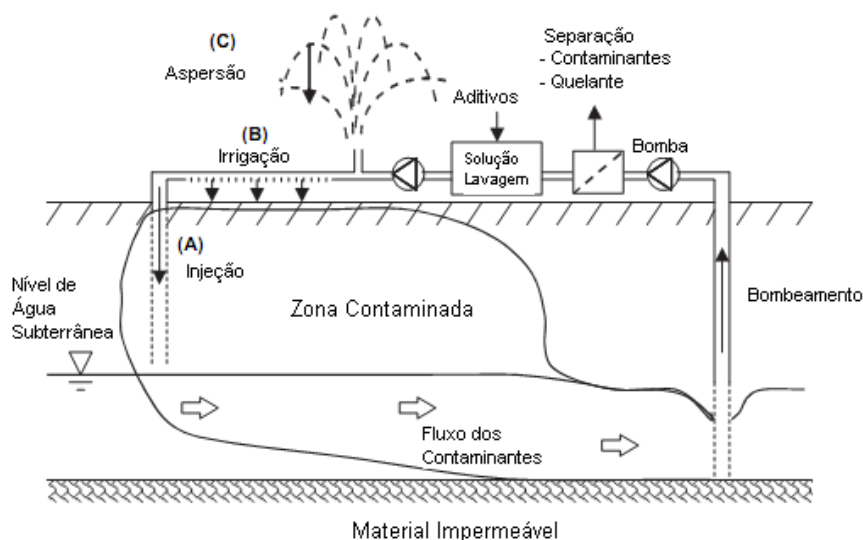


Figura 03. Fluxograma do processo *flushing* do solo *in situ* através da injeção (a), irrigação (b) e aspersão (c) da solução de lavagem.

Fonte: Lestan *et al.* (2008).

2.3.3.2 Soil heap/column leaching

No *soil heap/column leaching*, a solução de lavagem é gravitacionalmente percolada através de uma pilha de solo ou coluna em um processo *ex situ* (Papassiopi *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2001). Como mostrado na Figura 04, o solo que está contaminado com as espécies metálicas tóxicas é escavado, separado e colocado em uma pilha. As espécies metálicas são removidas pela passagem da solução de lavagem através do solo usando um sistema de distribuição de líquido. O extrato é coletado em um poço grande de solução e processado para remover as espécies metálicas (Hanson *et al.*, 1992). A lixiviação do solo é operacionalmente simples e possibilita o tratamento econômico de grandes quantidades de solo. A eficiência de lixiviação é maior para os solos com condutividade hidráulica maior.

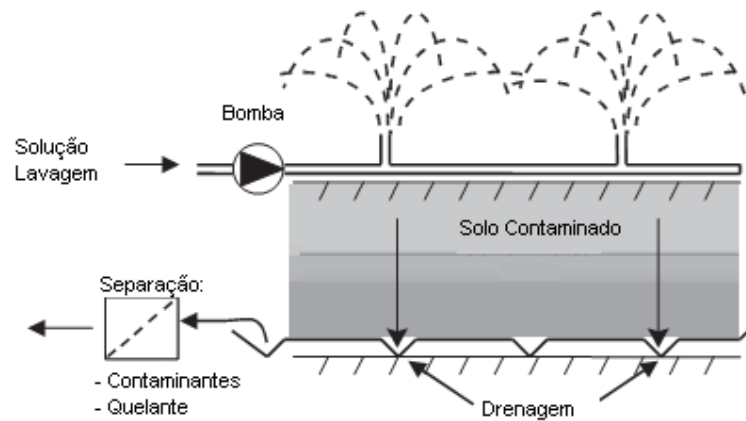


Figura 04. Fluxograma do *soil heap/column leaching ex situ*.

Fonte: Lestan *et al.* (2008)

2.3.3.3 Extração em batelada

A extração do solo refere-se ao tratamento em batelada em um reator, como mostrado na Figura 05. Depois de uma separação inicial do solo escavado para remover os materiais granulares, o solo é misturado vigorosamente com a solução do agente quelante, onde ocorre a extração das espécies metálicas, depois é separado por filtração, e então retorna ao local de origem (Vandevivere *et al.*, 2001).

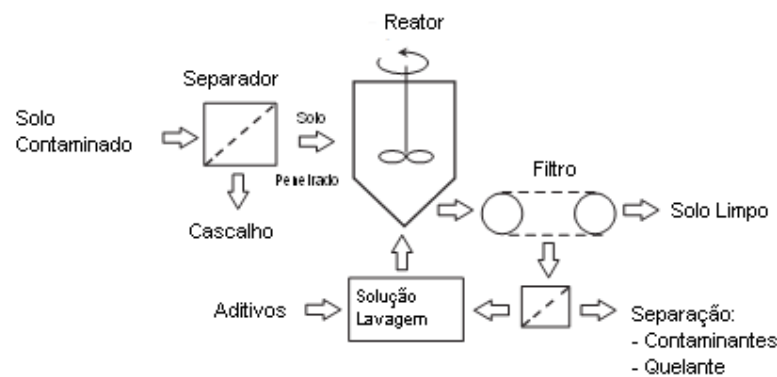


Figura 05. Fluxograma da extração *ex situ* de solo contaminado com espécies metálicas.

Fonte: Lestan *et al.* (2008)

2.4 Agentes Quelantes

Os agentes quelantes têm uma grande habilidade para formar complexos estáveis com as espécies metálicas e o uso deles oferece algumas vantagens na remediação de solos contaminados com espécies metálicas.

Existem cinco fatores principais na seleção dos agentes quelantes para a extração de espécies metálicas dos solos: (1) os agentes quelantes devem ser capazes de formar complexos altamente estáveis sobre uma ampla escala de pH; (2) os complexos dos metais que são formados não podem ser adsorvidos na superfície do solo; (3) os agentes quelantes devem ter baixa biodegradabilidade se os reagentes forem reciclados para reuso no processo; (4) os reagentes usados devem ter um baixo custo; (5) a recuperação do metal deve ser de baixo custo (Finzgar e Lestan, 2007).

2.4.1 Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

O mais importante agente quelante é, sem dúvida, o ácido etilenodiaminotetracético, H_4Y , comumente abreviado por EDTA. O EDTA é o agente quelante mais utilizado e estudado, apresentando ampla e geral aplicação em análise química por ser um produto industrial de baixo custo, especialmente na forma do sal sódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, facilmente purificável para chegar a especificação de reagente analítico (Schwarzenbach, 1969) .

A molécula de EDTA apresenta seis “sítios” de ligação para com o cátion metálico: quatro ligações provenientes de grupos carboxílicos e duas ligações provenientes de grupos amínicos, sendo que cada grupo apresenta um par de elétrons desemparelhados. Portanto, a molécula de EDTA é um ligante hexadentado. Na Figura 06 é apresentada a fórmula estrutural do EDTA.

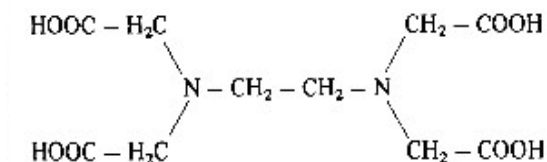


Figura 06. Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

Fonte: Skoog *et al.* (2006)

A estrutura de um complexo metal-EDTA é mostrada na Figura 07. Percebe-se que o EDTA se comporta como um ligante hexadentado em que seis átomos doadores estão envolvidos nas ligações com o cátion metálico bivalente (Skoog *et al.*, 2005).

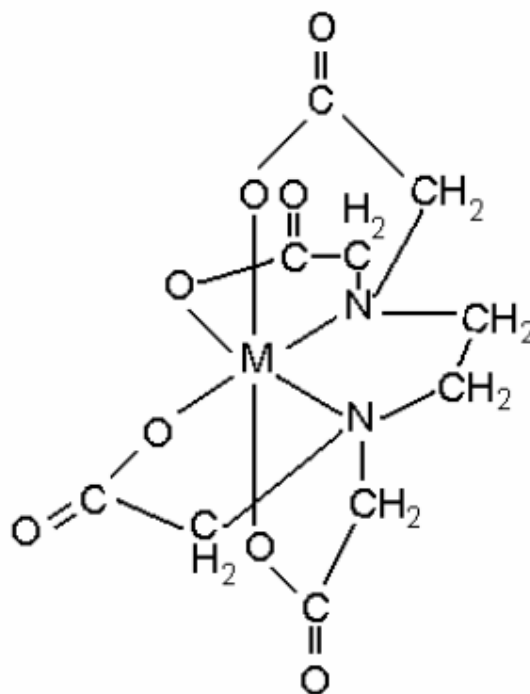


Figura 07. Estrutura do complexo do metal (M) com o EDTA.

Fonte: Baccan *et al.* (1985)

A estabilidade de um complexo caracteriza-se pela sua constante de estabilidade (ou constante de formação). Na Tabela 02 são mostradas as constantes de formação do EDTA com algumas espécies metálicas.

Tabela 02. Constantes de formação (log K) para os complexos 1:1 metal-EDTA em força iônica de 0,1 a 20 °C.

Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
25,1	23,4	18,8	18,62	18,04	16,5	16,13	14,33	13,79	10,7	8,63	7,76

Fonte : Skoog *et al.* (2006)

As constantes acima relatadas são constantes ideais, isto é, livres dos efeitos do pH do meio, com os correspondentes efeitos competitivos na formação de complexos e também livres de efeitos complexantes dos cátions metálicos pela presença do tampão ou de indicadores. Na Tabela 03 é mostrada a influência do pH do meio, criando níveis de seletividade para diversas espécies metálicas.

Tabela 03. Estabilidade em relação ao pH de alguns complexos metal-EDTA.

Faixa de pH para a complexação	Espécies Metálicas
1 - 3	Zr ⁴⁺ Hf ⁴⁺ Th ⁴⁺ Bi ³⁺ Fe ³⁺
4 - 6	Pb ²⁺ Zn ²⁺ Cu ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Mn ²⁺ Fe ²⁺ Al ³⁺ Cd ²⁺ Sn ²⁺
8 - 10	Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺ Mg ²⁺

Fonte: Vogel (1981)

A solubilidade do EDTA está diretamente relacionada como o número de átomos de hidrogênio dos radicais carboxilas, substituídos por sódio. Como apresenta quatro radicais carboxilas, pode-se obter quatro tipos de sais: mono, di, tri e tetrassódico (Reddy e Chinthamreddy, 2000; Ehsan, 2006).

A forma trissódica da solução de EDTA (Na₃EDTA) possui elevada capacidade quelante (Zhang e Lo, 2006). O EDTA verdadeiro, por ser tetracético, contém quatro átomos de H⁺ e por isso seu pH fica em torno de 4. Se a forma tetracética reage com uma base forte de hidróxido de sódio, pode-se obter um sal ácido monossódico (pH = 4,5), dissódico (pH = 5,5), trissódico (pH = 9,3) ou tetrassódico (pH = 11,3). Somente em pH em torno de 10 é que a maior parte do quelante em solução aquosa estará na forma totalmente dissociada. Deste modo, a medida que o pH diminui, aumentará a protonação do quelante e conseqüentemente diminuirá a capacidade de quelação (Baccan *et al.*, 1985).

A vantagem principal do uso do agente quelante (tal como o EDTA) comparado aos ácidos fortes (tais como o HCl) é que os agentes quelantes causam uma menor destruição da estrutura do solo. O EDTA também é um agente quelante estável em altas temperaturas e ampla escala de pH (Sun *et al.*, 2001). Além disso, o EDTA forma complexos mais estáveis com a maioria das espécies metálicas quando comparado a outros agentes quelantes (Palma e Ferrantelli, 2005). Entretanto, o EDTA apresenta duas desvantagens principais comparadas ao HCl: (1) os produtos químicos são mais caros; (2) o EDTA pode apresentar uma ameaça ecológica séria se não reciclado ou não destruído no processo de lavagem já que o mesmo tem um baixo grau de biodegradabilidade (resistente à degradação química e biológica) e tem o potencial para remobilizar os metais potencialmente tóxicos no ambiente (Lim *et al.*, 2005).

2.4.2 Ácido Cítrico (AC)

O ácido cítrico é um ácido orgânico que apresenta três grupos carboxílicos (COOH) e uma hidroxila em sua molécula. A Figura 08 apresenta a fórmula estrutural do ácido cítrico.

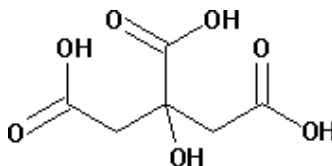


Figura 08. Fórmula estrutural do ácido cítrico.

Fonte: Blair e Zienty (1979)

O ácido cítrico pode ser considerado um agente quelante natural capaz de solubilizar componentes minerais do solo, tais como as espécies metálicas (Wasay *et al.*, 1998). Na Tabela 04 são mostradas as constantes de formação para os complexos formados entre as espécies metálicas com o ácido cítrico.

Tabela 04. Constantes de formação (log K) para os complexos metal-Ácido Cítrico.

Fe ³⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Ba ²⁺
12,50	7,00	6,50	5,11	4,80	4,71	4,68	4,35	3,98	3,67	3,29	3,08	2,98

Fonte: Blair e Zienty (1979)

O complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil (Pechini, 1967).

Na figura 09 são mostradas as constantes de estabilidade condicional dos quelatos formados entre as espécies metálicas com o citrato.

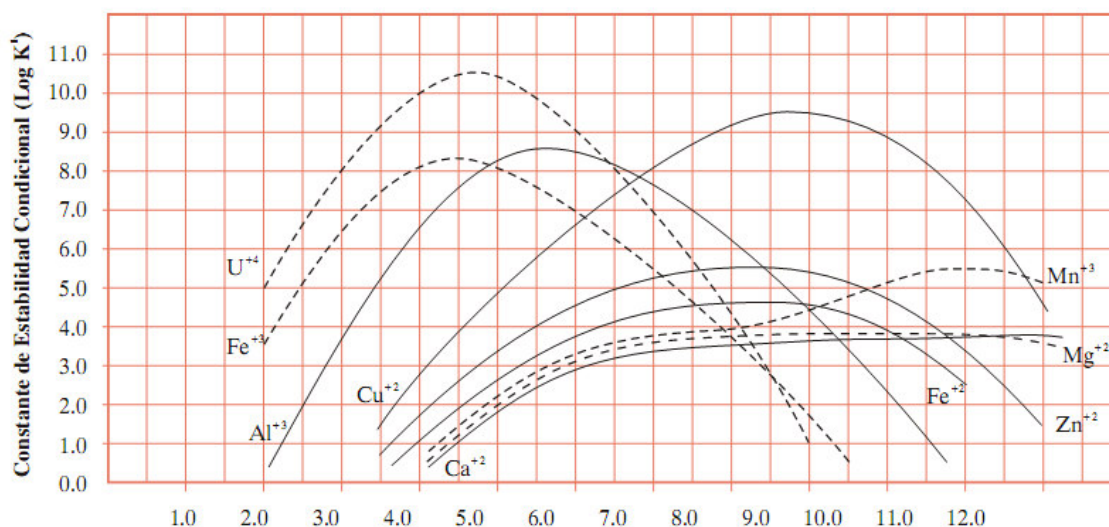


Figura 09. Constantes de estabilidade condicional (log K) dos quelatos metal-citrato.

Fonte: Blair e Zienty (1979)

De acordo com Nascimento e Xing (2006) ácidos orgânicos de massa molar baixa, tal como o ácido cítrico, apresentam a vantagem de serem mais rapidamente degradados no solo quando comparados aos quelantes sintéticos, evitando a contaminação dos lençóis freáticos. No entanto, sua eficiência na remoção das espécies metálicas de solos contaminados tem sido geralmente menor que a obtida pelo uso de quelantes sintéticos.

O ácido cítrico apresenta outras vantagens em relação aos agentes quelantes sintéticos, tal como, menor custo e facilidade no tratamento do extrato lixiviado das espécies metálicas removidas de solos contaminados (Palma e Mecozzi, 2007).

2.5 Técnicas analíticas para a determinação de espécies metálicas

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Tipicamente, esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Além disso, são rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade (Skoog e colaboradores, 2006).

Os métodos mais utilizados na determinação de espécies metálicas em amostras analíticas são: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Skoog e colaboradores, 2002).

2.5.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica baseada na capacidade de absorção de radiação por átomos de elementos químicos. O fornecimento de energia específica a átomos no estado gasoso provoca uma excitação nestes átomos por absorção da energia. Um determinado átomo absorve radiação somente em comprimentos de onda específicos, que fornecem energia compatível com a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, característico de cada elemento e dado pela equação de Planck:

$$\varepsilon = hc/\lambda \quad \text{eq. 1}$$

Onde: ε é a energia responsável pela transição eletrônica do átomo do estado fundamental para o estado excitado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda.

Assim, como cada elemento químico possui uma configuração eletrônica específica, somente algumas transições eletrônicas são possíveis. E estas definem o espectro de linhas de emissão / absorção de cada elemento.

Por outro lado, a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é uma função da temperatura e é dado pela distribuição de Boltzmann:

$$N_i/N_o \propto e^{(-E/kT)} \quad \text{eq. 2}$$

Onde: N_i é o número de átomos no estado excitado e N_o é o número de átomos no estado fundamental, E é a energia específica da excitação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (Welz e Sperling, 1999).

Com base nestes princípios, chega-se à lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância (A) com concentração (C):

$$A = \varepsilon bC \quad \text{eq. 3}$$

Onde: ε é a absortividade e b é o comprimento do caminho óptico.

A EAA é uma técnica que apresenta alta seletividade e poucas interferências, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem em comprimentos de onda específicos de cada elemento. Nesta técnica, são empregadas fontes de radiação específicas

produzidas com o próprio elemento a ser determinado. As fontes de radiação comumente empregadas são as lâmpadas de cátodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL). Os primeiros espectrômetros de absorção atômica utilizavam uma chama como atomizador (F AAS), e ainda hoje são fabricados e bastante difundidos aparelhos nos quais a amostra é introduzida em uma chama, após nebulização, a matriz da amostra é queimada e os analitos são atomizados. No estado atômico, o analito absorve radiação proveniente da fonte, em comprimentos de onda específicos, característicos de cada elemento, que passa através da chama. A quantificação da atenuação dessa radiação (absorvância) emitida pela fonte permite determinar a concentração do analito na amostra, por comparação com as atenuações produzidas por soluções de calibração (Curtius, 1991).

Recentemente, um novo conceito tem surgido com o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS AAS), a partir do espectrômetro desenvolvido por Heitmann *et al.*, 1996. Esta técnica utiliza o conceito da AAS, porém utiliza uma única lâmpada de xenônio emitindo radiação de alta intensidade na região do UV-visível, um monocromador *double-echelle* de alta resolução e um detector de carga acoplada bidimensional. Com isto, são obtidas diversas vantagens, entre elas a melhora na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte, a possibilidade de se usar linhas secundárias, que normalmente são pouco intensas quando se utiliza lâmpadas monoelementares (HCL e EDL) e a possibilidade de se determinar elementos para os quais não existem lâmpadas monoelementares. Além disso, informações a respeito de interferências espectrais podem ser obtidas, pois o detector permite a visualização do espectro nas vizinhanças da linha analítica de interesse e, dessa forma, também, a correção do fundo, simultaneamente à determinação.

2.5.2 Espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é uma técnica relativamente nova (os primeiros equipamentos começaram a ser comercializados na década de 1980), e tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar aliada à alta sensibilidade, o que faz dela uma técnica que permite análises em menor tempo (Tsalev *et al.*, 1995). A técnica consiste, basicamente, em um espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma, que serve como gerador de íons, como mostrado na Figura 10.

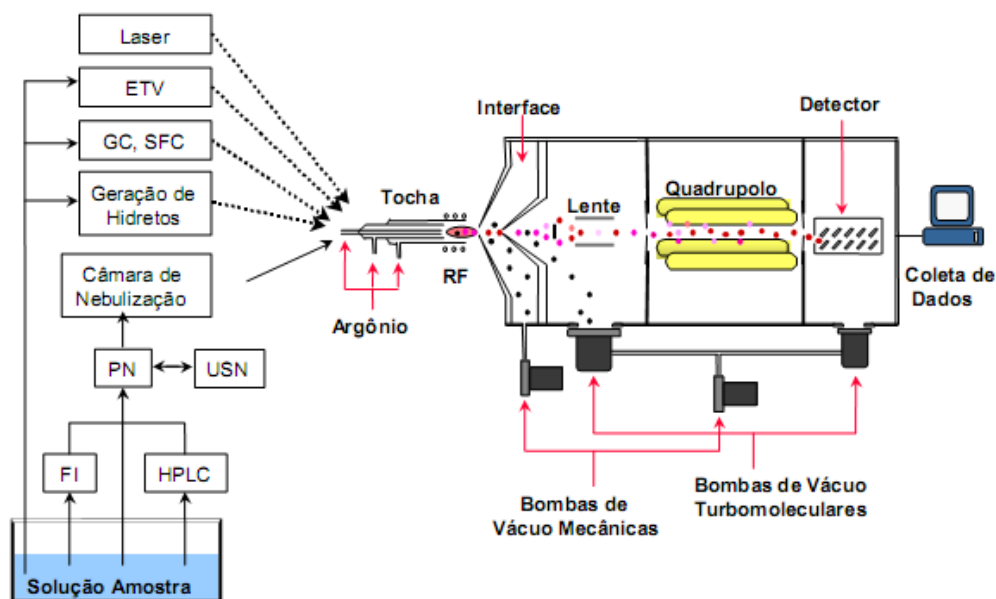


Figura 10. Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.

Fonte: Tsalev *et al.* (1995)

A amostra é introduzida em uma tocha, à pressão atmosférica, juntamente com um fluxo de gás (usualmente argônio), onde é formado o plasma. O plasma é um ambiente formado por átomos do gás e elétrons livres, gerados por uma descarga elétrica e mantidos por um campo eletromagnético produzido por uma bobina de radiofrequência. A amostra a ser analisada, normalmente como solução líquida, é injetada na forma de aerossol. Submetida às altas temperaturas do plasma, a amostra é vaporizada, decomposta e atomizada, e os átomos do analito (A), em contato com átomos excitados de argônio e elétrons livres, a temperaturas extremamente altas, são excitados e ionizados, predominantemente na forma monovalente (A^+).

Os íons produzidos dessa forma são, a seguir, extraídos e transportados para o espectrômetro de massa através de uma interface. A interface está em uma região de vácuo, da ordem de 10^{-3} atm, e o transporte dos íons se dá pela diferença de pressão, uma vez que o plasma se encontra à pressão atmosférica. O feixe iônico entra na interface através do orifício do cone amostrador, que tem aproximadamente 1 mm de diâmetro, atingindo velocidades supersônicas. Nessa região, grande parte das partículas neutras e carregadas negativamente e também parte dos íons positivos são retirados do sistema pela bomba de vácuo. Os íons positivos passarão para a região de alto vácuo do

quadrupolo (10^{-6} atm), através do orifício de um segundo cone, chamado *skimmer*, onde serão colimados por uma lente iônica e direcionados para o quadrupolo. Na região entre o cone *skimmer* e a lente iônica, é colocado um bloqueador de fótons (*foton stop*), que é uma barreira física de pequena dimensão com o objetivo de impedir a entrada de fótons no detector.

O quadrupolo é formado por quatro cilindros metálicos aos quais são aplicados campos eletromagnéticos. No quadrupolo, a trajetória percorrida pelos íons é determinada em função da razão massa/carga (m/z), dependendo da voltagem elétrica e magnética aplicada a cada par de cilindros. Ou seja, a cada combinação de voltagens de corrente contínua com potenciais de radiofrequência aplicados a cada par de cilindros opostos, íons de determinada razão m/z passam livremente pelo quadrupolo, sendo finalmente atraídos para o detector e sua intensidade, em contagens por segundo, registradas.

Naturalmente, existe uma série de parâmetros que devem ser ajustados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles, estão a vazão do gás nebulizador (argônio), a potência da fonte de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético aplicado à tocha e a posição no plasma onde é feita a amostragem. Essas variáveis definem, no plasma, uma distribuição espacial de temperatura e, conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, que são interferentes, tais como íons bivalentes (A^{++}) e íons óxido (AO^+) (Houk, 1994).

2.5.3 Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) surgiu como técnica analítica na metade dos anos 60 (Greenfield *et al.*, 1964) e desde então esta técnica tem experimentado grande aceitação entre os químicos analíticos, principalmente devido à relativa facilidade de manuseio dos equipamentos e ao baixo efeito da matriz (Dubuisson *et al.*, 1997).

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado é tradicionalmente utilizada para a análise de solos, sedimentos e resíduos. A técnica de ICP-OES tem sido utilizada amplamente devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear. O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não-metais, em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável

à determinação de sólidos, líquidos e gases e tem a capacidade de produzir resultados rápidos e úteis para controle de processos, tais como, o controle de tratamento de efluentes (Sandroni e Smith, 2002).

O sistema usado para gerar o plasma acoplado indutivamente (ICP) é formado por três componentes principais: uma tocha, uma bobina de indução magnética e uma fonte de radio frequência. Três tubos concêntricos de quartzo formam a tocha do plasma (Figura 11). Um fluxo principal de argônio ($\sim 12-17 \text{ L min}^{-1}$) passa através da tocha entre o tubo externo e o tubo intermediário. Um outro fluxo de gás suplementar ($\sim 1 \text{ L min}^{-1}$) passa entre o tubo intermediário e o tubo central. Esse suplemento de gás auxiliar assegura que o plasma permaneça a uma distância segura do tubo de quartzo e não provoque danos à tocha. A mudança no fluxo deste gás pode ser usada para ajuste da base do plasma. O tubo central (ou tubo injetor da amostra) é usado para introdução da amostra. Nesse tubo, uma vazão de argônio ($\sim 1 \text{ L min}^{-1}$), gás nebulizador e carregador, transporta a amostra até o plasma na forma de um fino aerossol (Hebert, 2002). A vazão desse gás, juntamente com o diâmetro do tubo central, são determinantes do tempo de residência do aerossol da amostra.

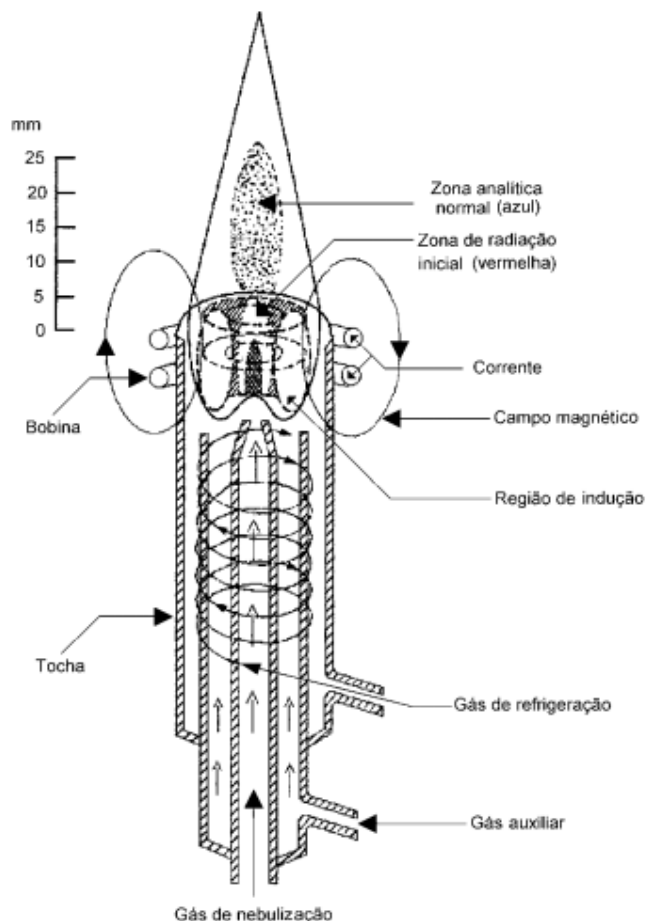


Figura 11. Esquema de uma tocha de ICP. A figura mostra os três tubos concêntricos, situados em uma bobina de indução de um gerador de radiofrequência.

Fonte: Jarvis *et al.* (1992)

Uma elevada voltagem criada pela bobina de indução inicia a ignição do plasma no fluxo de argônio que está passando através da tocha. A ignição inicial fornece elétrons, que são acelerados por um campo magnético criado pela bobina de rádio frequência ao redor da tocha. O campo magnético é criado por uma corrente alternada oscilante a uma frequência geralmente de 27,12 ou 40,68 MHz. Colisões entre os elétrons e entre o gás argônio induzem a ionização dos átomos de argônio, que por sua vez colidem com outros átomos ionizando-os numa reação em cadeia. Esse fenômeno é conhecido como uma descarga do plasma acoplado indutivamente. O plasma é mantido por todo o período que o campo de rádio frequência e o fluxo de gás forem mantidos (Huang *et al.*, 1997).

As fontes de plasma são ricas em linhas de emissão características, de forma que são úteis tanto para a análise elementar qualitativa como quantitativa. Sem dúvida, as

fontes de plasma indutivamente acoplado produzem dados de análise quantitativamente melhores do que as outras fontes de emissão. A excelência dos resultados vem da sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa radiação de fundo, e por serem livres de interferências quando operadas em condições apropriadas (Skoog *et al.*, 2002).

A espectrometria de emissão por plasma oferece muitas vantagens quando comparada com a de chama e método de absorção eletrotérmica. Uma dessas vantagens é a baixa interferência química entre elementos, que é uma consequência direta de suas altas temperaturas. Em segundo lugar, bons espectros de emissão são obtidos para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação; como consequência, os espectros para dúzias de elementos podem ser registrados simultaneamente. Outra vantagem das fontes de plasma mais energéticas é que elas permitem a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários. Além disso, as fontes de plasma permitem a determinação de não-metais, tais como o cloro, bromo, iodo e enxofre (Skoog e colaboradores, 2002).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste projeto de pesquisa consiste na extração de espécies metálicas presentes em resíduo sólido petrolífero utilizando o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e o ácido cítrico como agentes extratores (Palma e Mecozzi, 2007), visando o tratamento e disposição final adequados para este resíduo sólido.

Para o desenvolvimento deste objetivo, foram efetuadas as seguintes etapas de trabalho:

- Caracterização do resíduo sólido referente às espécies metálicas conforme as normas ABNT NBR 10004:2004 e U.S. EPA 3051 a.
- Realização do processo de extração das espécies metálicas do resíduo sólido empregando o EDTA como agente extrator.
- Procedimento de extração sequencial em batelada das espécies metálicas do resíduo sólido, utilizando o EDTA 0,1 mol L⁻¹ e uma ampla escala de pH.
- Realização do processo de extração das espécies metálicas do resíduo sólido empregando o ácido cítrico como agente extrator.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Técnicas limpas

Para o desenvolvimento deste trabalho todos os procedimentos envolvidos nas etapas de amostragem, preparo das soluções e na determinação das espécies metálicas foram amparados em protocolos de técnicas limpas validados internacionalmente (U.S. EPA, 2007).

Todo o material utilizado na lixiviação, na solubilização e nas etapas de extrações das espécies metálicas foram de plástico, visando diminuir possíveis contaminações durante todas as etapas da caracterização do resíduo, desde a amostragem até a análise das espécies metálicas.

Inicialmente, todo o material utilizado nos procedimentos foi previamente descontaminado através da passagem por banhos de detergente diluído a 5 % (Extran, Merck) e solução a 2 % de ácido nítrico (Merck) em um aparelho de ultrassom (VR Ultrasonics). Todos os enxágües foram realizados em água corrente e com água purificada (Millipore System).

4.2 Resíduo Sólido Petrolífero

O resíduo sólido deste estudo é proveniente do tratamento térmico da borra de petróleo da UNSEAL no equipamento TELAB K500. Este resíduo sólido é composto majoritariamente por compostos inorgânicos como areia, sais e espécies metálicas. Porém, ainda apresenta uma considerável quantidade de compostos orgânicos, tais como os hidrocarbonetos do petróleo, os quais não foram totalmente convertidos no tratamento térmico da borra de petróleo. Na Tabela 05 é apresentada a caracterização físico-química do resíduo sólido.

Tabela 05. Caracterização físico-química da amostra do resíduo sólido da UNSEAL.

Parâmetros	Resultados	Método de Referência
pH	9,51	USEPA SW 846
Densidade (g cm ⁻³)	0,9219 ± 0,006	USEPA SW 846
Matéria Orgânica (%)	11,8315 ± 0,04	ABNT NBR 13600
Óleos e Graxas (%)	3,5543 ± 0,2	USEPA SW 846

Fonte: Laboratório P&D e Inovação - Albrecht (2010).

Conhecer o pH, que expressa o grau de acidez ou basicidade de um resíduo, ajuda a determinar qual o tipo de tratamento que mais lhe se adapta. Para tratamentos biológicos, o mais indicado é que o resíduo apresente valores de pH entre 5,5 e 8,5 a fim de possibilitar o desenvolvimento de comunidades biológicas. O pH muito ácido inviabiliza o tratamento através de co-processamento por prejudicar os fornos, comprometendo a sua durabilidade. De acordo com a Tabela 05, o pH do resíduo sólido se apresentou básico, se enquadrando dentro da faixa definida pela NBR 10004:2004 como não corrosivo (pH entre 2 e 12,5).

O conhecimento da densidade permite calcular o volume ocupado pelo resíduo no caso de disposição em aterros (Oliveira, 2003), ou a quantidade de resíduos a tratar em uma determinada área degradada. Assim, de acordo com a Tabela 05, o resíduo sólido se apresentou relativamente denso para um resíduo sólido com teor de umidade muito baixo.

O teor de óleos e graxas determina quantitativamente a substância solúvel em um solvente, ou seja, qualquer tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada que não se volatiliza durante a evaporação, como sabões, ceras, graxas, etc. Conforme Tabela 05, o resíduo sólido apresentou um teor significativo de óleos e graxas, o qual é proveniente da não conversão total dos componentes do petróleo (hidrocarbonetos, parafinas, asfaltenos, etc) no processo de tratamento térmico deste resíduo.

A matéria orgânica do solo (MOS) é definida por Oades (1989) exclusivamente como resíduos de plantas e animais decompostos. Porém, a maioria dos métodos analíticos de determinação da matéria orgânica do solo não distingue entre resíduos de plantas e animais decompostos ou não decompostos, que passem através da peneira de 2 mm (Doran e Jones, 1996). Magdoff (1992) definiu MOS em sentido amplo, como organismos vivos, resíduos de plantas e animais pouco ou bem decompostos, que variam consideravelmente em estabilidade, susceptibilidade ou estágio de alteração. De acordo com a Tabela 05, o teor de matéria orgânica presente no resíduo sólido apresentou-se relativamente alto.

O resíduo sólido deste estudo é proveniente de uma borra oleosa, a qual é gerada durante o processamento primário dos fluidos produzidos num campo de petróleo, sendo composta de hidrocarbonetos e diversos produtos, com as mais diferentes características físico-químicas, que são incorporados ao longo do processo. Quando este resíduo é disposto sobre o solo provoca uma contaminação que, devido a diversidade de componentes, torna-se difícil de ser diagnosticada e controlada, uma vez que cada elemento é dissolvido num tempo diferente, sofrendo também, a influência da

composição do solo. Tais elementos, além de carcinogênicos, são persistentes no ambiente. É importante ressaltar que, conforme destaca Azambuja *et al.* (2000), a contaminação humana se dá principalmente através da contaminação ambiental, que ocorre pela utilização de recursos naturais que estejam contaminados, uma vez que a contaminação não fica restrita ao local de depósito.

Na Tabela 06 são apresentadas as concentrações dos compostos orgânicos voláteis e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes na amostra do resíduo sólido da UNSEAL.

Tabela 06. Caracterização orgânica da amostra do resíduo sólido da UNSEAL.

Parâmetros	Resultados (mg kg ⁻¹)	LMP USEPA 540/R-95/128 (mg kg ⁻¹)	Método de Referência
COV Total	2,16	-	USEPA 8260B
HPA Total	7611	-	USEPA 8270 B
Acenafteno	< LQ	570	USEPA 8270 B
Acenaftaleno	< LQ	-	USEPA 8270 B
Antraceno	2,01	12000	USEPA 8270 B
Benzo(a)antraceno	1,82	2	USEPA 8270 B
Benzo(a)pireno	2,33	8	USEPA 8270 B
Benzo(b)+(k)fluoranteno	7548	54	USEPA 8270 B
Benzo(g,h,i)perileno	< LQ	-	USEPA 8270 B
Criseno	5,63	160	USEPA 8270 B
Dibenzo(a,h)antraceno	< LQ	2	USEPA 8270 B
Fenantreno	11,8	-	USEPA 8270 B
Fluoranteno	3,07	4300	USEPA 8270 B
Fluoreno	< LQ	560	USEPA 8270 B
Indeno(1,2,3-cd)pireno	< LQ	14	USEPA 8270 B
2-Metilnaftaleno	11,4	-	USEPA 8270 B
Naftaleno	21,9	84	USEPA 8270 B
Pireno	3,11	4200	USEPA 8270 B

LQ – Limite de Quantificação

LMP – Limite Máximo Permitido pela norma americana para classificar o resíduo sólido quanto ao seu risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública, para que possa ser gerenciado adequadamente.

Fonte: Laboratório TASQA (2009)

A contaminação ambiental dos solos por hidrocarbonetos pode ser diagnosticada pelas análises dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV's) e dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's). Alguns compostos químicos que podem ser encontrados nos COV's são: isopropilbenzeno, benzeno, tolueno, xileno, cloroetano, etilbenzeno, clorofórmio, diclorometano, bem como outros produtos do petróleo e componentes da gasolina (ATSDR, 1999).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuir dois ou mais anéis aromáticos condensados, apresentando baixa solubilidade em água e tendência a ser fortemente sorvidos ao solo e, portanto, são menos biodegradados, sendo persistentes ao ambiente, além de carcinogênicos e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Azambuja *et al.*, 2000). Exemplos mais importantes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são o naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno.

A legislação brasileira não apresenta limites de concentração para os compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na massa bruta do resíduo sólido, contudo ela classifica pela presença ou ausência destes compostos orgânicos.

Os parâmetros benzeno, clorofórmio, etilbenzeno, isopropilbenzeno (cumeno), tolueno, m + p-xileno, o-xileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)+(k)fluoranteno, criseno, fenantreno, fluoranteno, 2-metilnaftaleno, naftaleno e pireno, foram encontrados na massa bruta do resíduo sólido, portanto de acordo com a NBR 10004:2004, este resíduo sólido foi classificado como Classe I – Perigoso.

Os valores encontrados também foram comparados com os níveis de avaliação aplicados pela norma americana USEPA 540/R-95/128. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 06, a concentração do benzo(b)+(k)fluoranteno se apresentou muito elevada, sendo superior ao normativo, indicando que este resíduo sólido petrolífero oferece um grande risco ambiental e impactos sobre a saúde humana.

4.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (Merck). No preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada (Millipore System). A solução extratora do procedimento de lixiviação conforme NBR 10005 foi preparada adicionando-se 5,7 mL de ácido acético glacial em água deionizada e completou-se para o volume de 1 L (pH $2,88 \pm 0,05$). Preparou-se também uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} para a lavagem dos filtros na etapa de filtração do extrato lixiviado. Os agentes extratores, EDTA (sal dissódico) e ácido cítrico, utilizados nos processos de extrações das espécies metálicas do resíduo sólido foram preparados nas seguintes concentrações: 0,01; 0,10 e 0,25 mol L^{-1} .

4.4 Equipamentos

A digestão do resíduo sólido foi realizada em um sistema de digestão por microondas da marca Milestone Start D. As extrações das espécies metálicas do resíduo sólido foram realizadas em um agitador eletrônico vertical da Ika-Werke. As determinações das espécies metálicas presentes nos extratos lixiviado, solubilizado e no extrato da digestão do resíduo sólido foram realizadas no equipamento ICP-OES da Thermo Scientific Modelo iCAP 6000. Para medir o pH dos extratos lixiviado e solubilizado das amostras foi utilizado um pHmetro Q-400^a (Quimis).

4.5 Determinação das espécies metálicas

Os extratos lixiviados, solubilizados e o extrato da digestão ácida do resíduo sólido foram analisados via espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP – OES), com o objetivo de determinar qualitativamente e quantitativamente as espécies metálicas presentes nas amostras. O método de calibração adotado para a determinação das espécies metálicas foi a calibração externa empregando curva analítica. As determinações foram conduzidas utilizando sete concentrações para a curva analítica (0,001; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,500 e 1,000 mg L⁻¹) e adição de padrão interno Ítrio (Y). Estas soluções utilizadas para a montagem da curva analítica foram preparadas utilizando uma solução estoque multielementar de 10 mg L⁻¹. A prova em branco utilizado nas determinações foi uma solução 3 % de ácido nítrico destilado. Na Tabela 07 são apresentadas as condições operacionais utilizadas nas determinações das espécies metálicas via ICP – OES.

Tabela 07. Condições operacionais utilizadas nas determinações das espécies metálicas via ICP – OES.

Potência de RF (W)	1150
Vazão do Ar nebulização (L min⁻¹)	0,70
Vazão do Ar auxiliar (L min⁻¹)	1,0
Vazão do Ar principal (L min⁻¹)	12
Visão	Axial

Fonte: Laboratório de Análises de Contaminantes Ambientais – UFPR (2009)

Na Tabela 08 são apresentadas todas as espécies metálicas determinadas no estudo com seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 08. Espécies metálicas determinadas no estudo com seus respectivos comprimentos de onda via ICP – OES.

Espécie Metálica	Comprimento de onda (nm)
As	189,042
Ba	455,404
Cd	214,438
Co	228,616
Cr	283,503
Cu	324,754
Mn	257,610
Ni	231,604
Pb	220,353
Se	196,090
Sr	421,552
V	310,230
Zn	213,856

Fonte: Laboratório de Análises de Contaminantes Ambientais – UFPR (2009)

4.6 Amostragem

Os procedimentos de amostragem do resíduo sólido foram realizados conforme a norma ABNT NBR 10007:2004. O resíduo sólido deste estudo estava armazenado em um tambor de 200 L. Então, fez-se a homogeneização do resíduo no próprio recipiente, com auxílio de uma pá de plástico. Em seguida, separou-se aproximadamente 50 kg do resíduo e armazenou-se em um organizador de plástico de 50 L. O resíduo sólido foi homogeneizado antes da obtenção de uma amostra composta representativa para a realização dos ensaios.

4.7 Caracterização do resíduo sólido

A caracterização do resíduo sólido foi realizada pela determinação das espécies metálicas na massa bruta do resíduo sólido e nos extratos lixiviado e solubilizado, para classificação de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004.

Também foram realizadas análise de infravermelho, difração de raios X (DRX) e granulometria do resíduo sólido, como mais uma tentativa de compreender a composição deste resíduo, e a partir daí buscar solução para o seu reaproveitamento.

4.7.1 Análise por Espectroscopia de Infravermelho

A análise foi realizada no Espectrofotômetro de Infravermelho Excalibur Series BIORAD do Departamento de Química da UFPR. As condições operacionais foram: região de 7000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 64 varreduras e empregando-se a técnica de pastilha com brometo de potássio.

4.7.2 Análise de Difração de Raios X

A análise de Difração de Raios X foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR. A análise foi conduzida no Sistema de Difractometria de Raios X, modelo PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL.

4.7.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica do resíduo sólido petrolífero foi realizada no Laboratório TASQA conforme a NBR 7181: Solo – Análise Granulométrica.

Os principais equipamentos e utensílios utilizados no ensaio são: balança; almofariz e pistilo; cápsulas para determinação de umidade; estufa; jogo de peneiras (50; 38; 25; 19; 9,5; 4,8; 2,4; 1,2; 0,6; 0,42; 0,30; 0,15; 0,075 mm); agitador de peneiras; dispersor elétrico; proveta graduada de 1000 mL; densímetro graduado de bulbo simétrico; termômetro e cronômetro.

Na preparação da amostra, selecionou-se uma quantidade representativa P1 de resíduo seco e determinou-se sua umidade: 10,0 kg para material com pedregulho grosso; 2,0 kg para material com pedregulho fino; 1,0 kg para material arenoso; 0,5 kg para material siltoso/argiloso. Passou-se a massa P1 na peneira #10 (2,0 mm) e do material que passou na peneira #10, separou-se 03 quantidades: P2 = 20 g para a determinação do peso específico real das partículas; P3 = 50 a 100 g para a sedimentação; P4 = 200 a 600 g para o peneiramento fino.

Após a etapa de preparação da amostra, realizou-se o peneiramento do material grosso (material retido na peneira #10). Então, lavou-se o material na peneira #10 (2,0 mm), e em seguida colocou-o na estufa. Depois da secagem, peneirou-se mecanicamente o material seco até a peneira #10 e pesou-se a fração retida em cada peneira.

No peneiramento do material fino (material que passa na peneira #10), lavou-se o material na peneira #200 (0,075 mm), e em seguida colocou-o na estufa. Passou-se o material seco nas peneiras de aberturas menores que a #10 e pesou-se a fração retida em cada peneira.

No procedimento de sedimentação, colocou-se a massa P3 em “banho” (6 a 24 horas) com defloculante (solução de hexametáfosfato de sódio). Agitou-se a mistura no dispersor elétrico por 15 minutos. Transferiu-se a mistura para a proveta graduada, completando com água destilada até 1000 mL e realizou-se o balanceamento. Após esta etapa, efetuaram-se leituras do densímetro nos instantes de 30s; 1, 2, 4, 8, 15, 30 min; 1, 2, 4, 8, 25 h. E por fim, realizou-se os cálculos para obter a distribuição granulométrica do resíduo sólido.

4.7.4 Procedimento de digestão do resíduo sólido

O procedimento de digestão do resíduo sólido foi realizado conforme a norma USEPA 3051 a (Figura 12), portanto, foi tomada uma quantidade de aproximadamente 0,5000 g da amostra do resíduo sólido e adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi levada ao sistema de digestão por microondas e procedeu-se da seguinte forma: rampa de aquecimento de 5,5 minutos até atingir 175 °C e depois permaneceu 5 minutos na temperatura de 175 °C. Após a digestão deixou-se o sistema resfriar e o extrato da digestão foi decantado e centrifugado. O extrato obtido foi diluído para 50 mL, em seguida foi diluído 10 x e 100 x, e determinou-se as concentrações das espécies metálicas via ICP-OES. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra. Os ensaios de digestão foram procedidos em triplicata para se obter uma maior confiabilidade nos resultados.

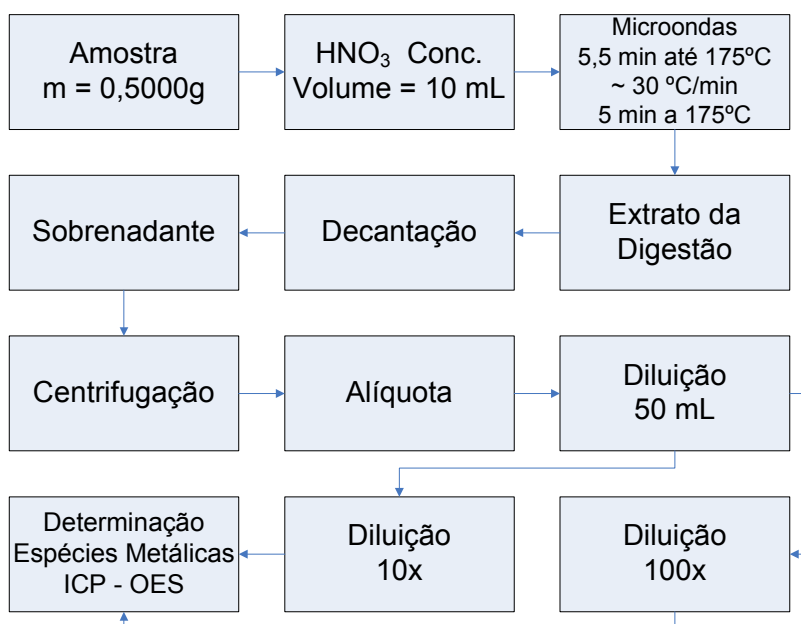


Figura 12. Fluxograma do procedimento de digestão do resíduo sólido conforme a norma USEPA 3051 a.

4.7.5 Lixiviação do resíduo sólido

Uma quantidade de aproximadamente 100 g de amostra foi utilizada para este procedimento, conforme protocolo da ABNT NBR 10005:2004 (Figura 13). Transferiu-se a amostra para um béquer plástico de 2 L, em seguida adicionou-se 2 L da solução extratora de ácido acético no béquer. Cobriu-se o béquer com parafilme para evitar vazamento. Manteve-se a amostra sob agitação durante 18 h a temperatura ambiente com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador eletrônico vertical (com hélice modelo âncora) da Ika-Werke. Após este período, filtrou-se a amostra utilizando-se a aparelhagem de filtração de polycarbonato (Sartorius). Para a filtração utilizou-se membranas filtrantes de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade constituídas por mistura de ésteres (Schleicher & Schuell). Antes da filtração lavou-se as membranas filtrantes com solução de HNO_3 1 mol L^{-1} (Merck) e água deionizada (Millipore System). Após a obtenção do extrato lixiviado determinou-se o pH. Foi feita a acidificação da amostra com HNO_3 1 mol L^{-1} até $\text{pH} < 1,0$ para preservá-la de acordo com U.S. EPA – SW 846. Determinou-se as espécies metálicas do extrato lixiviado de acordo com as metodologias descritas no U.S. EPA – SW 846. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra. Os procedimentos de lixiviação do resíduo sólido foram realizados em triplicata para se obter uma maior confiabilidade nos resultados.

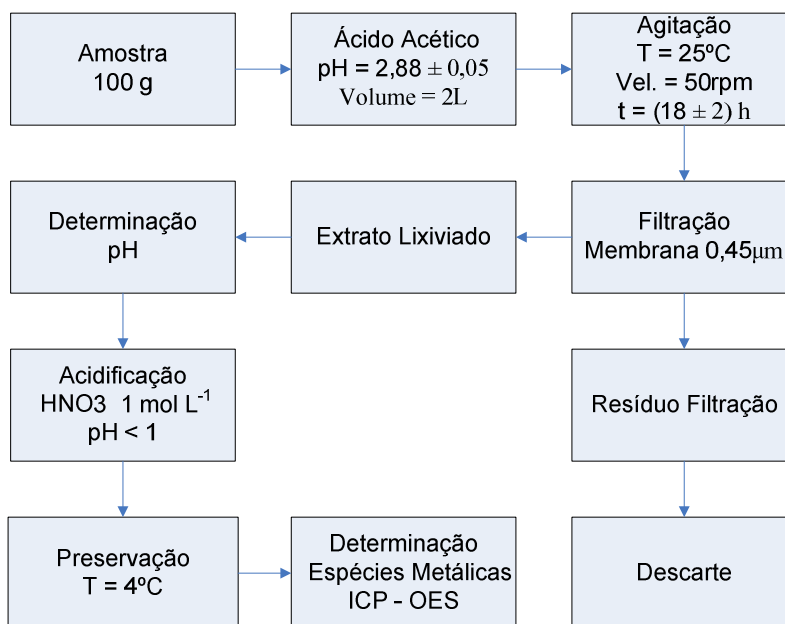


Figura 13. Fluxograma do procedimento de lixiviação do resíduo sólido conforme a norma NBR 10005:2004.

4.7.6 Solubilização do resíduo sólido

Os ensaios de solubilização do resíduo sólido foram procedidos conforme ABNT NBR 10006:2004 (Figura 14). Para tal, a amostra foi seca em estufa com circulação de ar da Nova Ética Modelo 400/*ND-300 a 42 °C. Colocou-se uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo em um béquer de plástico de 2 L. Adicionou-se 1 L de água destilada, deionizada e isenta de compostos orgânicos (Millipore System) e agitou-se a amostra em baixa velocidade por 5 minutos no agitador eletrônico vertical da Ika – Werke. Cobriu-se o béquer com parafilme e deixou-se em repouso por 7 dias, em temperatura até 25 °C. Após este período, filtrou-se a solução com o aparelho de filtração (Sartorius) guarnecido com membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade (Schleicher & Schuell). O filtrado obtido é denominado extrato solubilizado. Após a filtração determinou-se o pH do extrato solubilizado. Realizou-se a acidificação da extrato com HNO₃ 1 mol L⁻¹ até pH < 1,0 para preservá-la de acordo com U.S. EPA – SW 846. As espécies metálicas do extrato solubilizado foram determinadas de acordo com as metodologias descritas no U.S. EPA – SW 846. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra. Os procedimentos de solubilização do resíduo sólido foram realizados em triplicata para se obter uma maior confiabilidade nos resultados.

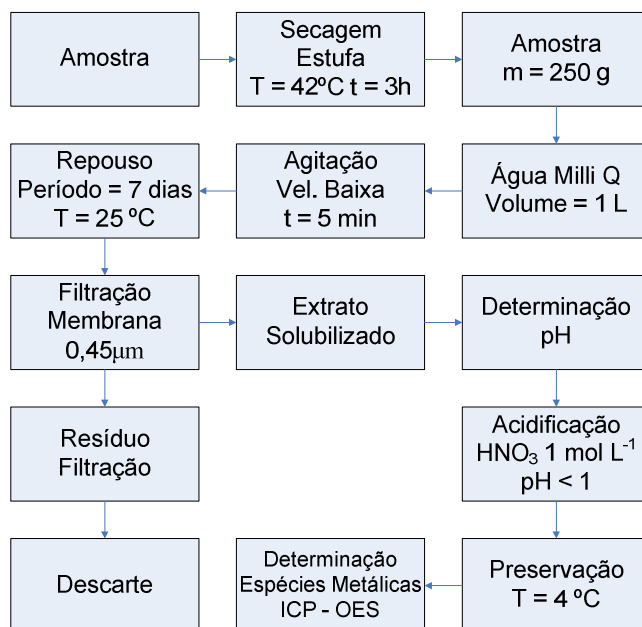


Figura 14. Fluxograma do procedimento de solubilização do resíduo sólido conforme a norma NBR 10006:2004.

4.8 Procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator

Pesou-se 10 g da amostra e adicionou-se 200 mL de solução EDTA. As extrações foram realizadas com solução de EDTA nas respectivas concentrações: 0,01; 0,10 e 0,25 mol L⁻¹. Deixou-se a mistura em agitação no agitador eletrônico vertical por cerca de 18 ± 2 h em uma velocidade de aproximadamente 1000 rpm. Nas seis primeiras horas de lixiviação coletou-se uma alíquota para determinar a concentração das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido. Após a extração, filtrou-se a amostra utilizando aparelho de filtração guardado com membrana filtrante de 0,45 µm. Os filtros foram lavados com solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e água deionizada (Millipore System). Depois da obtenção do extrato lixiviado, determinou-se o pH. As amostras dos extratos lixiviados não foram acidificadas para não ocorrer a formação de precipitado do EDTA. As amostras foram armazenadas na geladeira até a determinação das espécies metálicas no ICP-OES. Somente a extração das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA 0,10 mol L⁻¹ como agente extrator foi realizada em triplicata. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra. Na Figura 15 é mostrado o fluxograma do procedimento de extração das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA.

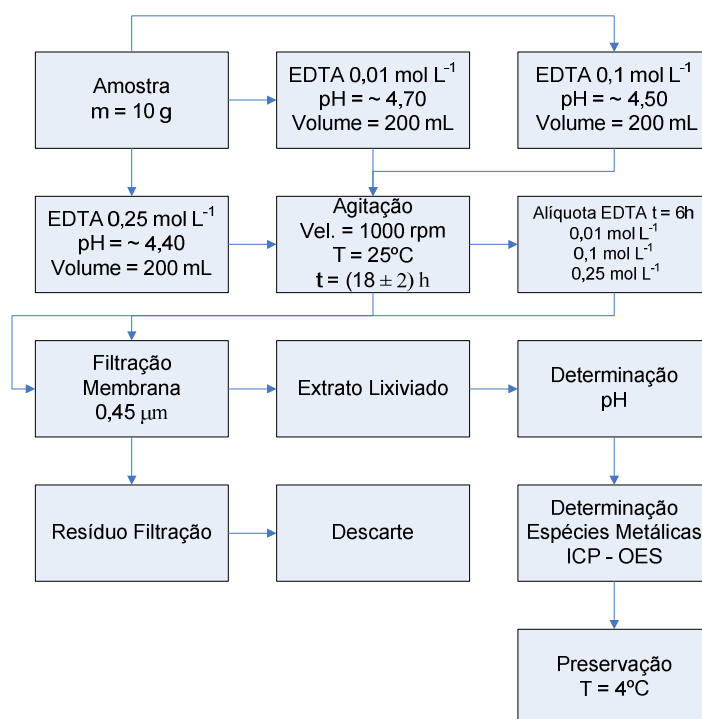


Figura 15. Fluxograma do procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator.

4.8.1 Procedimento de extração seqüencial em batelada das espécies metálicas, controlando o pH do processo e utilizando o EDTA 0,10 mol L⁻¹ como agente extrator

A extração seqüencial foi realizada nos valores de pH de 4, 6, 8 e 10 (Figura 16). A extração foi realizada no tempo de 6 horas para cada valor de pH, ou seja, o tempo total de extração foi de 24 horas. A massa de amostra utilizada foi 50 g e o volume de solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ para cada valor de pH foi de 1000 mL, correspondendo a um volume total utilizado no processo de 4000 mL. A extração foi realizada em agitador eletrônico vertical (com hélice modelo âncora) da Ika-Werke e a velocidade de extração foi ajustada para aproximadamente 1000 rpm. Ao término de cada extração, coletava-se o extrato lixiviado e encaminhava-o para a filtração. Então, adicionava-se mais 1000 mL de solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ na amostra inicial e ajustava-se o valor do pH correspondente. Os extratos lixiviados foram filtrados em um aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante de 0,45 µm. Os filtros foram lavados com solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e água deionizada (Millipore System). As amostras dos extratos lixiviados não foram acidificadas para não ocorrer a formação de precipitado do EDTA. As amostras foram armazenadas na geladeira até a determinação das espécies metálicas no ICP-OES. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra.

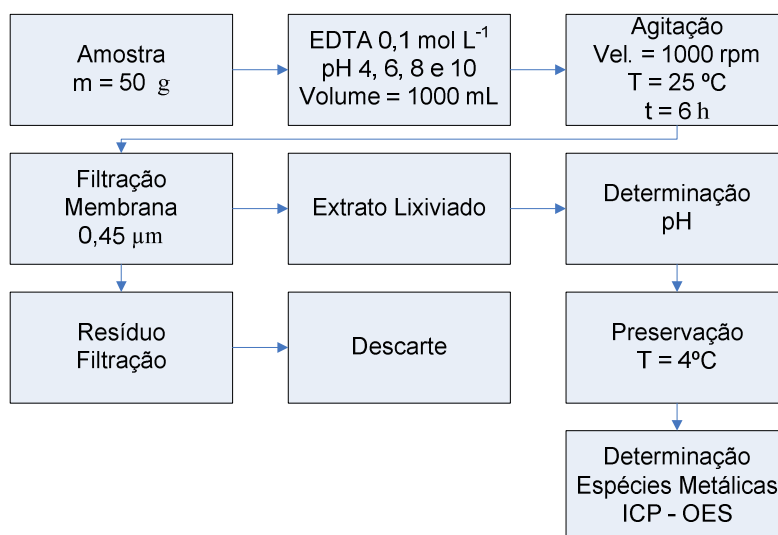


Figura 16. Fluxograma do procedimento de extração seqüencial em batelada das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator.

4.9 Procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator

Pesou-se 10 g da amostra e adicionou-se 200 mL de solução ácido cítrico. As extrações foram realizadas com solução de ácido cítrico nas respectivas concentrações: 0,01; 0,10 e 0,25 mol L⁻¹ (Figura 17). Deixou-se a mistura em agitação no agitador eletrônico vertical por cerca de 18 ± 2 h em uma velocidade de aproximadamente 1000 rpm. Nas seis primeiras horas de lixiviação coletou-se uma alíquota para determinar a concentração das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido. Após a extração, filtrou-se a amostra utilizando aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante de 0,45 µm. Os filtros foram lavados com solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e água deionizada (Millipore System). Depois da obtenção do extrato lixiviado, determinou-se o pH e acidificou os extratos com solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e em seguida, armazenou-se os extratos na geladeira até a determinação das espécies metálicas no ICP-OES. Para cada série de amostra que foi analisada, realizou-se uma prova em branco para verificar se não havia contaminação, utilizando a mesma solução extratora da amostra.

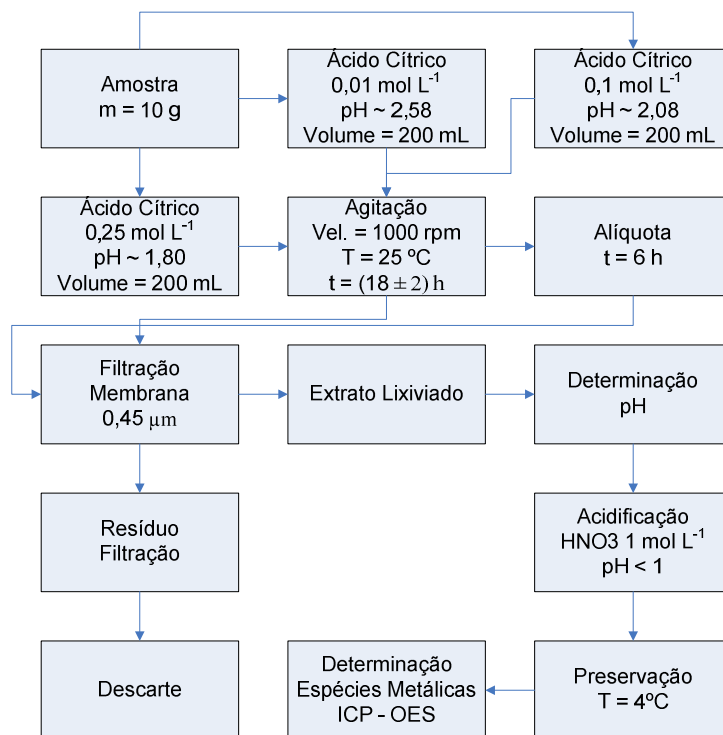


Figura 17. Fluxograma do procedimento de extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do resíduo sólido

5.1.1 Análise por Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (Skoog *et al.*, 2002)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho constitui hoje um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas (Silverstein *et al.*, 2007).

Na Figura 18 é apresentado o espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido petrolífero.

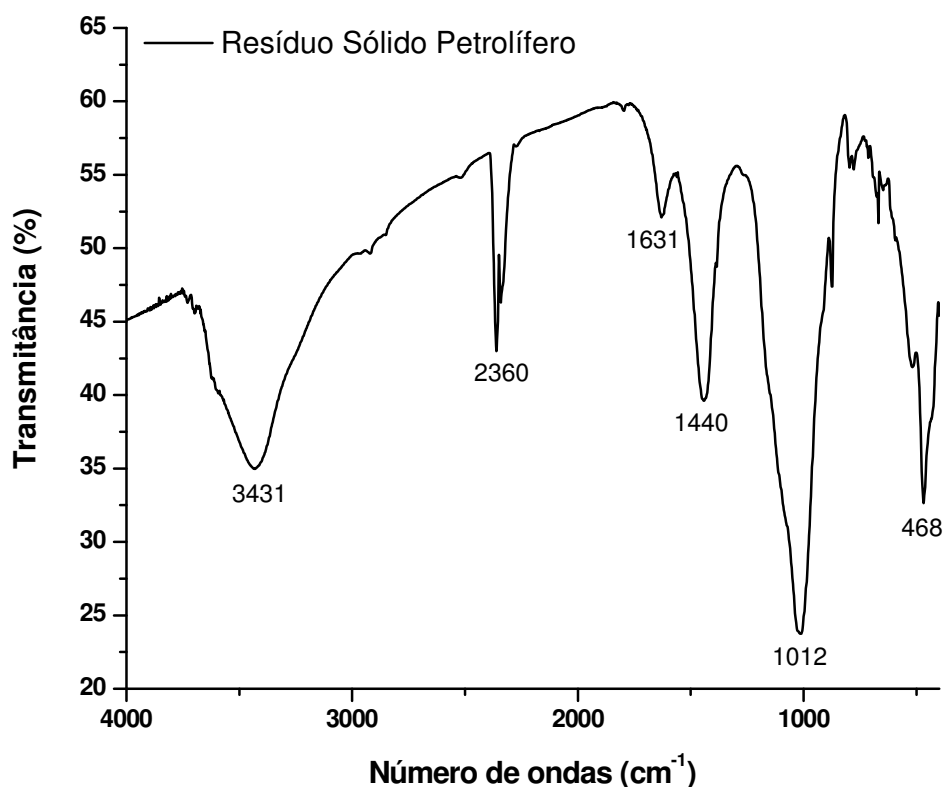


Figura 18. Espectro de infravermelho do resíduo sólido petrolífero.

Na análise de infravermelho é mostrada uma banda centrada larga em 3431 cm^{-1} , que é devido a vibração do grupo O-H presente nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos hidroxilados, tão bem como a umidade do resíduo sólido (Silverstein *et al.*, 2007). Olajire e Oderinde (1998) observaram na análise de infravermelho de frações de óleo pesado do petróleo uma banda característica na região de 3450 cm^{-1} , devido a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Uma banda centrada de intensidade média foi observada em 2360 cm^{-1} , podendo ser uma vibração do grupo N-H de um sal de amina terciária. Pois de acordo com Silverstein *et al.* (2007), os sais de aminas terciárias absorvem em comprimentos de onda maiores do que os sais de aminas primárias e secundárias e aparecem entre 2700 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} .

Observou-se uma banda centrada de fraca intensidade em 1631 cm^{-1} , a qual é devida as vibrações dos grupos C=C dos compostos aromáticos (Silverstein *et al.*, 2007). No mesmo comprimento de onda, Olajire e Oderinde (1998) também observaram uma banda de absorção referente às vibrações dos grupos C=C dos compostos aromáticos presentes em amostras de petróleo bruto.

No comprimento de onda de 1440 cm^{-1} foi observada uma banda centrada de intensidade moderada, o qual pode estar relacionado a vibração C-H dos grupos metila de alcanos normais (parafinas) (Silverstein *et al.*, 2007).

Também observou-se no comprimento de onda de 1012 cm^{-1} uma banda centrada de forte intensidade, devido a vibração do C-F dos hidrocarbonetos halogenados. Conforme Silverstein *et al.* (2007), devido aos modos de deformação axial do C-F, os compostos que contém flúor absorvem fortemente em uma ampla faixa de frequência, $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Os monofluoro-alcanos têm uma banda intensa na região $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

Uma banda centrada de média intensidade foi observada em 468 cm^{-1} , a qual é relativa as vibrações C-C dos alcanos normais (parafinas) (Silverstein *et al.*, 2007).

Nos resultados por infravermelho pode-se verificar elevada heterogeneidade e complexidade deste resíduo sólido, devido a grande variedade de compostos orgânicos provenientes do petróleo ainda presentes no resíduo sólido.

5.2.2 Análise de Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências dos materiais, engenharias metalúrgicas, química e de minas, além de geociências, dentre outros. A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos (Bish e Reynolds, 1989).

Segundo Bish e Reynolds (1989) os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Na Figura 19 é apresentado o difratograma obtido para o resíduo sólido.

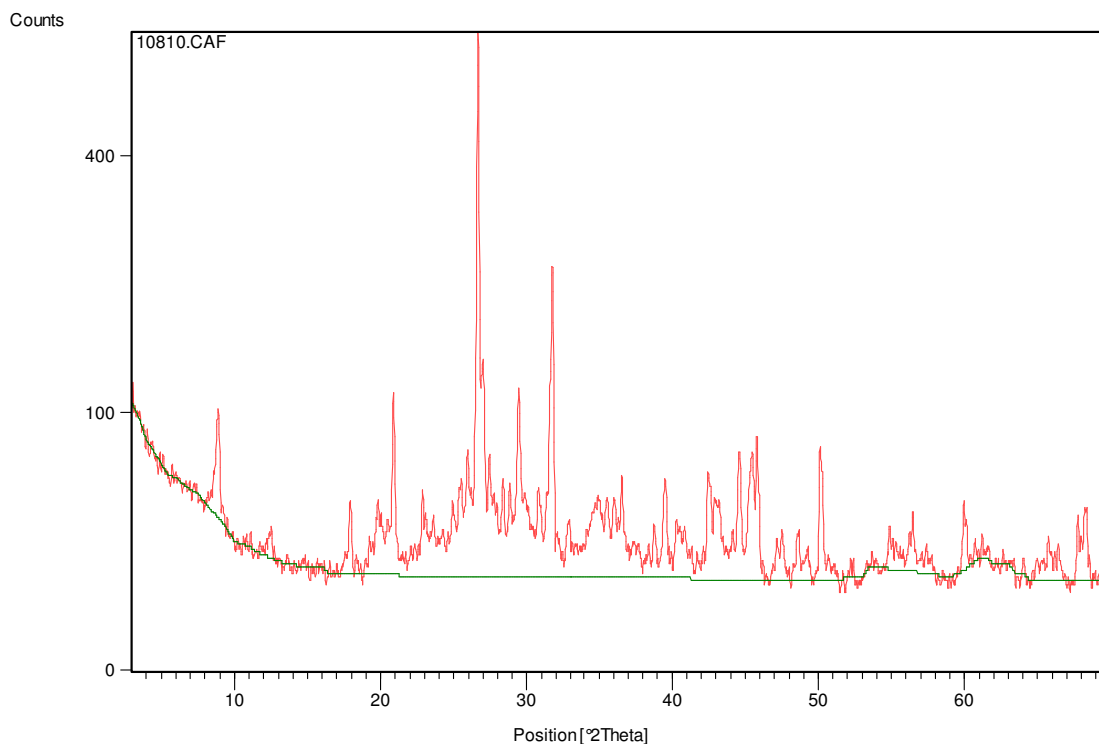


Figura 19. Difratograma do resíduo sólido petrolífero.

Os resultados da difração de raios X revelaram variadas fases cristalinas, como esperado para um resíduo de origem petrolífera. Os minerais identificados foram: o quartzo, principal constituinte da areia; a barita, muita utilizada como um mineral modificador de densidade em fluido de perfuração de poços de petróleo; a calcita, encontrada principalmente em rochas carbonáticas; a mica, a qual é utilizada para reduzir as perdas de circulação do fluido de perfuração; o microclínio, o qual corresponde ao grupo de minerais silicatos mais amplamente distribuídos na crosta terrestre, sendo um importante formador de rocha; a halita, um sal de rocha de origem sedimentar; a caulinita, um silicato hidratado, principal constituinte da argila; a magnetita, a qual também é utilizada como insumo mineral para a perfuração de poços de petróleo.

Na Tabela 09 são apresentados os principais compostos minerais presentes na amostra do resíduo sólido petrolífero com as suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 09. Compostos minerais encontrados no resíduo sólido petrolífero via DRX.

Composto	Fórmula Química
Quartzo	SiO_2
Barita	BaSO_4
Calcita	CaCO_3
Muscovita (Mica)	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
Microclínio (Feldspato Alcalino)	KAlSi_3O_8
Halita	NaCl
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Magnetita	Fe_3O_4

Conforme Tabela 09, este resíduo sólido petrolífero é bastante complexo e é composto majoritariamente por óxidos minerais, como por exemplo, o quartzo, muscovita, microclínio, caulinita e magnetita, os quais possuem uma elevada capacidade de retenção das espécies metálicas (Sodré *et al.*, 2001).

Dependendo da natureza dos minerais da fração argila e da matéria orgânica, seus grupos funcionais irão determinar uma maior ou menor adsorção de espécies metálicas. As cargas dependentes de pH ou variáveis, responsáveis por tais fenômenos no resíduo sólido, são resultantes da protonação e desprotonação de grupamentos hidroxila (OH) dos óxidos, oxihidróxidos, hidróxidos e argilas silicatadas, que se manifestam de acordo com o potencial hidrogeniônico do meio (Sodré *et al.*, 2001).

5.2.3 Análise Granulométrica

A granulometria de um resíduo sólido consiste na determinação do tamanho das partículas que o constituem e na sua distribuição em determinados intervalos. Trata-se de uma característica de extrema importância na determinação das propriedades físicas de um resíduo, como por exemplo, a adsorção dos contaminantes.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da análise granulométrica realizada no resíduo sólido da UNSEAL.

Tabela 10. Análise granulométrica do resíduo sólido da UNSEAL.

Parâmetros	Resultados (g kg ⁻¹)	Incerteza Expandida
Areia Muito Grossa	5,6	0,028
Areia Grossa	42,9	0,21
Areia Média	115,5	0,58
Areia Fina	147,2	0,74
Areia Muito Fina	135,5	0,68
Silte	447,4	2,24
Argila	105,9	0,53
Areia Total	446,7	2,23

No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6502:1995 – Terminologia - Rochas e Solos define como:

- Areia – solo não coesivo e não plástico formado por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm. As areias de acordo com o diâmetro classificam-se em: areia fina (0,06 mm a 0,2 mm), areia média (0,2 mm a 0,6 mm) e areia grossa (0,6 mm a 2,0 mm).
- Silte – solo que apresenta baixo ou nenhuma plasticidade, baixa resistência quando seco ao ar. É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.
- Argila – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm. Apresentam características marcantes de plasticidade; quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco, apresenta coesão suficiente para construir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos. Caracteriza-se pela sua plasticidade, textura e consistência em seu estado e umidade naturais.

Quanto à textura (distribuição granulométrica) os solos são classificados em grossos e finos. Os solos grossos são aqueles nos quais mais do que 50 % dos grãos são visíveis a olho nu; são as areias e os pedregulhos. Os solos finos são aqueles nos quais mais do que 50 % das partículas são de tal dimensão, que não são visíveis a olho nu; são as argilas e os siltes.

A textura é um parâmetro importante na discussão sobre a retenção ou não de poluentes pelos resíduos sólidos e se refere à proporção das frações areia, silte e argila presentes. Resíduos sólidos muito arenosos permitem a lixiviação com mais facilidade enquanto os resíduos sólidos muito argilosos reduzem a lixiviação, principalmente de cátions, entre os quais estão incluídas as espécies metálicas tóxicas.

Conforme pode-se observar na Tabela 10, o resíduo sólido petrolífero é composto por 44,74 % de silte, 44,67 % de areia e 10,59 % de argila, sendo desta forma

classificado como um solo fino, pois apresenta mais de 50 % de partículas de silte + argila, as quais contribuem para a sorção das espécies metálicas no resíduo sólido.

5.2.4 Determinação das espécies metálicas na massa bruta do resíduo sólido

Uma das características inorgânicas de fundamental importância na definição da periculosidade de um resíduo é o teor de espécies metálicas que ele contém (Abumaizar e Smith, 1999). Desta forma, realizou-se a digestão ácida na massa bruta do resíduo sólido para obter a concentração das espécies metálicas e conseqüentemente usar estes dados nos ensaios de extração das espécies metálicas do resíduo sólido (Tabela 11).

Tabela 11. Concentração das espécies metálicas presentes na massa bruta do resíduo sólido.

Espécie Metálica	Concentração (mg kg⁻¹)
Al	14718 ± 0,850
As	3 ± 0,003
Ba	1488 ± 0,094
Ca	27794 ± 0,380
Cd	1 ± 0
Co	8 ± 0
Cr	278 ± 0,079
Cu	147 ± 0,006
Fe	46137 ± 0,774
Mn	490 ± 0,066
Ni	138 ± 0,061
Pb	51 ± 0,049
Se	<0,001
Sr	341 ± 0,004
V	33 ± 0,002
Zn	305 ± 0,010

No Brasil, ainda não há legislação específica que determine os teores máximos de espécies metálicas presentes na massa bruta de resíduos sólidos, como parâmetros orientadores (níveis de referência), para classificar o resíduo sólido quanto ao seu risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública, para que possa ser gerenciado adequadamente.

Contudo, de acordo com a Tabela 11 pode-se verificar que as concentrações da maioria das espécies metálicas presentes na massa bruta do resíduo sólido se encontraram bastante elevadas, principalmente para o ferro, alumínio e bário. Conforme Dermont e colaboradores (2008) algumas espécies metálicas em pequenas proporções são essenciais à vida dos organismos, como por exemplo, cobre, ferro, manganês e níquel, mas quando estas espécies metálicas apresentam-se em grandes concentrações no meio ambiente podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos organismos.

5.2.5 Determinação das espécies metálicas no extrato lixiviado e solubilizado do resíduo sólido

Atualmente, a classificação dos resíduos sólidos é feita, de maneira geral, a partir das análises físico-químicas sobre o extrato lixiviado e solubilizado obtidos a partir da amostra bruta do resíduo. As concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados e solubilizados são então comparadas com os limites máximos estabelecidos nos anexos constantes da NBR 10004:2004. A Norma NBR 10004:2004 agrupa os resíduos sólidos da seguinte forma: Resíduos Classe I – Perigosos, Resíduos Classe II – Não Perigosos (Resíduos Classe II A – Não Inertes e Resíduos Classe II B – Inertes).

Os ensaios de lixiviação são utilizados para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos tratados, quando em contato com soluções aquosas que podem ser encontradas em um aterro, permitindo assim verificar o grau de mobilização dos contaminantes. De acordo com Udovic e Lestan (2009) o solo atua frequentemente como um “filtro”, depurando e mobilizando grande parte das impurezas nele depositadas, porém essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da disposição de resíduos sólidos.

O procedimento de solubilização visa simular o comportamento do resíduo sólido quando exposto às condições de intemperismo, por exemplo, a água da chuva, e conseqüentemente verificar a solubilização dos compostos em água.

Na Tabela 12 são mostrados os resultados dos ensaios de lixiviação do resíduo sólido realizados no Laboratório do Grupo de Química Ambiental da UFPR.

Tabela 12. Composição do extrato lixiviado do resíduo sólido conforme NBR 10004:2004.

Espécie Metálica	Concentração (mg L ⁻¹)	LMP NBR 10004 (mg L ⁻¹)
Al	6,032 ± 0,284	-
As	<LQ	1,0
Ba	0,137 ± 0,016	70
Cd	0,002 ± 0,001	0,5
Co	0,005 ± 0,001	-
Cr	0,021 ± 0,001	5,0
Cu	0,072 ± 0,009	-
Fe	5,669 ± 0,365	-
Mn	1,279 ± 0,110	-
Ni	0,106 ± 0,010	-
Pb	0,035 ± 0,003	1,0
Se	0,023 ± 0,008	1,0
Sr	1,469 ± 0,103	-
V	0,032 ± 0,002	-
Zn	0,987 ± 0,030	-

LQ – Limite de Quantificação

LMP – Limite Máximo Permitido pela norma brasileira para classificar o resíduo sólido quanto ao seu risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública, para que possa ser gerenciado adequadamente.

As análises de lixiviação do resíduo sólido (Tabela 12) revelaram que todos os parâmetros se encontram abaixo do Limite Máximo Permitido (LMP) quando comparados ao Anexo F da norma ABNT NBR 10004:2004, o qual define o limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação. Dentre os elementos que apresentaram maior concentração estão o alumínio (6,032 mg L⁻¹), o ferro (5,669 mg L⁻¹) e o manganês (1,279 mg L⁻¹), porém a norma brasileira não fixa limites para estes elementos.

Tendo sido comprovado através da análise de lixiviação que o resíduo sólido em estudo não se enquadra na Classe I – Resíduo Perigoso para a concentração das espécies metálicas, então foi realizado o teste de solubilização (Tabela 13) para definir se o resíduo sólido é Classe II A (não inerte) ou Classe II B (inerte), que é assim classificado quando pelo menos um dos parâmetros estiver acima dos limites máximos listados segundo a norma ABNT NBR 10004:2004.

Tabela 13. Composição do extrato solubilizado do resíduo sólido conforme NBR 10004:2004.

Espécie Metálica	Concentração (mg L ⁻¹)	LMP NBR 10004 (mg L ⁻¹)
Al	0,761 ± 0,172	0,2
As	0,046 ± 0,019	0,01
Ba	0,037 ± 0,005	0,7
Cd	0,002 ± 0,001	0,005
Co	<LQ	-
Cr	0,0025 ± 0,002	0,05
Cu	0,011 ± 0,001	2,0
Fe	0,0045 ± 0,003	0,3
Mn	0,0011 ± 0	0,1
Ni	0,012 ± 0,001	-
Pb	<LQ	0,01
Se	<LQ	0,01
Sr	6,642 ± 0,335	-
V	0,133 ± 0,017	-
Zn	0,008 ± 0,004	5,0

LQ – Limite de Quantificação

LMP – Limite Máximo Permitido pela norma brasileira para classificar o resíduo sólido quanto ao seu risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública, para que possa ser gerenciado adequadamente.

As análises de solubilização do resíduo sólido (Tabela 13) revelaram que nem todos os parâmetros se encontram abaixo do LMP quando comparados ao Anexo G da norma ABNT NBR 10004:2004. Os parâmetros analisados alumínio e arsênio apresentaram concentrações superiores às indicadas na norma brasileira. O estrôncio apresentou uma concentração relativamente alta no extrato solubilizado (6,642 mg L⁻¹), porém a norma não fixa limite para este elemento. O Anexo G da norma ABNT NBR 10004:2004 define os padrões para o teste de solubilização, caracterizando o resíduo sólido como Classe II A – Não Inerte referente somente as espécies metálicas presentes no resíduo sólido.

5.3 Extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator

As espécies metálicas As, Cd, Co, Se e V foram desconsideradas de todas as etapas de extração deste estudo, pois estão presentes em concentrações muito baixas na massa bruta do resíduo sólido e conseqüentemente tornando inviável o processo de extração para estas espécies metálicas. Além disso, o EDTA é ineficaz na extração de espécies metalóides (As) e não-metálicas (Se) (Dermont *et al.*, 2008). Visto também que

o As está freqüentemente presente na forma iônica como o AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} e AsO_3^{3-} , o EDTA não é efetivo na complexação do As, porque estas espécies não permitem a formação de quelados estáveis (Gidakos e Giannis, 2006). Outra razão, é que o tratamento simultâneo de espécies metálicas aniônicas e catiônicas presentes no resíduo sólido e que apresentam comportamento químico diferente em solução aquosa pode ser ineficaz (Ko *et al.*, 2005).

Um quelante é um ligante que contém dois ou mais grupos de elétrons doadores, assim mais de uma ligação é formada entre o íon metálico e o ligante (Zou *et al.*, 2009). Os agentes quelantes, tal como o EDTA, são considerados os reagentes mais competitivos, pois eles podem formar complexos fortes com as espécies metálicas e tornando-se altamente efetivos na remediação de resíduos sólidos contaminados com espécies metálicas (Kim e Ong, 1998). O EDTA é extensivamente explorado para a remediação de solos contaminados com espécies metálicas porque ele tem habilidade para mobilizar eficientemente os cátions metálicos causando um menor impacto nas propriedades físicas e químicas da matriz do solo quando comparado com outros agentes extratores (Lee e Marshall, 2002).

Um reagente quelante como o EDTA é capaz de fazer seis ligações coordenadas com as espécies metálicas (ligante hexadentado), e como muitos quelantes orgânicos, comporta-se como um ácido fraco em solução aquosa. Se as espécies metálicas adsorvidas estão suficientemente acessíveis para a fase aquosa do quelante, o EDTA pode formar complexo com a espécie metálica que é termodinamicamente mais forte que a interação da espécie metálica com o resíduo sólido, e o complexo sendo solúvel em água. Isto permite que o complexo metal-quelante seja extraído com a solução extratora (Abumaizar e Khan, 1996).

Na Tabela 02 é comprovada com as constantes de formação a grande habilidade quelante do EDTA para diferentes espécies metálicas. Desta forma, o EDTA nas respectivas concentrações $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Sun *et al.*, 2001), $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Moutsatsou *et al.*, 2006) e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Papassiopi *et al.*, 1999) foi escolhido como um dos agentes quelantes para a extração das espécies metálicas do resíduo sólido (Tabela 14).

Tabela 14. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 6 horas com EDTA em diferentes concentrações.

Espécie Metálica	EDTA 0,01 mol L ⁻¹	EDTA 0,10 mol L ⁻¹	EDTA 0,25 mol L ⁻¹
Al	0,29	2144,71 ± 6,72	1712,30
Ba	13,89	28,43 ± 0,01	165,13
Cr	<0,001	3,36 ± 0,03	2,61
Cu	2,66	28,36 ± 0,17	21,44
Fe	348,35	5006,81 ± 28,64	3426,27
Mn	36,02	164,06 ± 0,66	118,94
Ni	<0,005	6,86 ± 0,06	5,31
Pb	6,55	29,45 ± 0,15	24,78
Sr	44,63	142,10 ± 0,42	112,30
Zn	16,83	91,73 ± 0,19	71,28

Na Tabela 14, pode-se observar que a concentração das espécies metálicas no extrato lixiviado foi crescente quando utilizou-se as soluções de EDTA 0,01 mol L⁻¹ e 0,10 mol L⁻¹, porém decresceu quando o EDTA 0,25 mol L⁻¹ foi utilizado como agente extrator.

Pode-se observar também que a concentração do EDTA 0,25 mol L⁻¹ obteve um pequeno efeito na eficiência de remoção das espécies metálicas quando o número de mols do quelante estava acima do exigido para o resíduo sólido. No entanto, o número de mols da solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ estava abaixo do número de mols total das espécies metálicas do resíduo sólido e apresentou maior eficiência de remoção frente às espécies metálicas quando comparada com a solução de EDTA 0,25 mol L⁻¹.

O aumento na concentração do agente extrator nem sempre corresponde a um aumento na eficiência da extração. Pois diversos fatores podem estar relacionados com a eficiência da extração, tais como a distribuição e a forma físico-química das espécies metálicas no resíduo sólido. A forte ligação entre as espécies metálicas e as partículas do resíduo sólido, as quais são ricas em minerais na fração argila e na matéria orgânica, também pode ter contribuído para a baixa eficiência de remoção do EDTA.

Além disso, encontrou-se grande dificuldade durante os procedimentos de extração das espécies metálicas utilizando a solução de EDTA 0,25 mol L⁻¹, pois a solução de EDTA precipitou no decorrer da extração em pH ácido e isto também pode ter interferido nos resultados da eficiência de remoção das espécies metálicas.

No resíduo sólido as espécies metálicas podem se apresentar de diversas formas: adsorvidos, precipitados, na estrutura dos minerais e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica. Todas essas formas estão retidas no resíduo sólido, mas podem ser extraídas por exemplo por mudanças drásticas do potencial hidrogeniônico do resíduo sólido. Portanto, o comportamento de poluentes como as espécies metálicas no resíduo sólido e suas diversas formas químicas (solúvel, móvel, retida), já que não podem ser

degradadas como os compostos orgânicos perigosos, é a princípio ditada por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos do resíduo sólido (Peters, 1999).

A eficiência de remoção do EDTA em diferentes concentrações e com 6 horas de processo é mostrada na Figura 20.

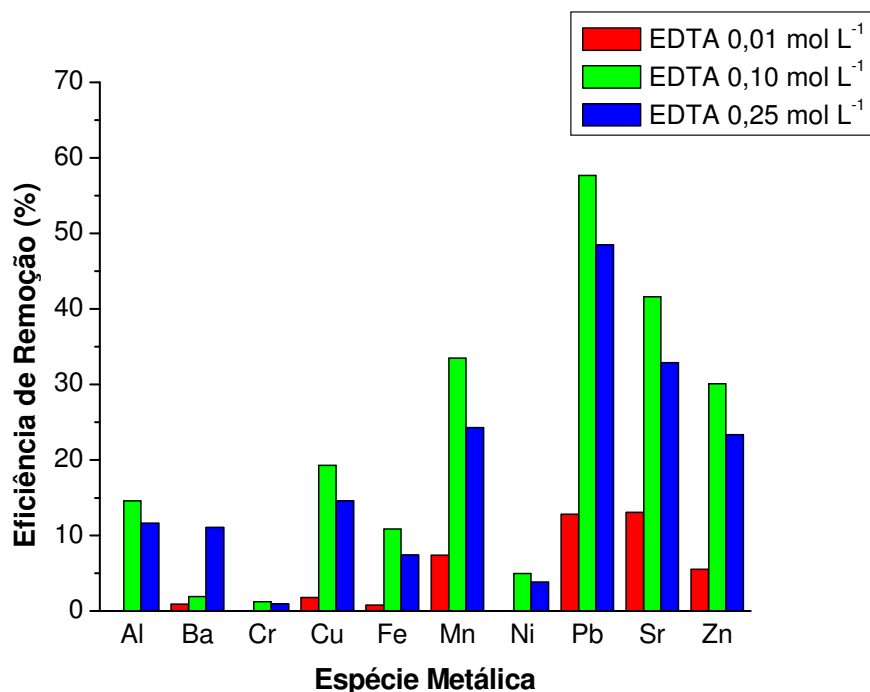


Figura 20. Eficiência de remoção da extração de 6 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA em diferentes concentrações como agente extrator.

A eficiência de remoção das espécies metálicas foi calculada em relação a concentração das espécies metálicas presentes na massa bruta do resíduo sólido (Tabela 11).

A solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ foi a mais eficiente na extração de 6 horas das espécies metálicas, exceto para o elemento bário. O EDTA 0,10 mol L⁻¹ obteve um maior desempenho na remoção do elemento Pb (57,64 %). De fato, como comprovado por estudos anteriores, a eficiência de remoção do EDTA para o Pb frequentemente é maior (Xia e colaboradores, 2009). Apesar do Pb não ter sido identificado na análise de DRX, provavelmente ele está ligado as fases trocáveis e lixiviáveis do resíduo sólido, pois obteve elevada remoção com o EDTA.

De acordo com a Figura 12, pode-se observar que a solubilização completa das espécies metálicas não ocorreu. Claramente, nem todo o EDTA adicionado no resíduo

sólido se ligou as espécies metálicas de interesse, outros íons tais como o Ca também complexou com o EDTA, devido a sua elevada concentração no resíduo e principalmente por estar presente na forma lixiviável, ou seja, carbonato de cálcio.

A eficiência de remoção das espécies metálicas para o EDTA 0,10 mol L⁻¹ seguiu esta ordem: Pb>Sr>Mn>Zn>Cu>Al>Fe>Ni>Ba>Cr.

Conforme Tabela 15, a concentração das espécies metálicas na extração de 18 horas aumentou quando uma solução de EDTA mais concentrada foi utilizada. Como comprovado por Zhang *et al.* (2009), onde um tempo de contato mais longo e/ou uma solução mais concentrada de EDTA freqüentemente induziu uma eficiência de remoção mais elevada das espécies metálicas.

Tabela 15. Concentração (mg kg⁻¹) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 18 horas com EDTA em diferentes concentrações.

Espécie Metálica	EDTA 0,01 mol L ⁻¹	EDTA 0,10 mol L ⁻¹	EDTA 0,25 mol L ⁻¹
Al	1,82	2504,32 ± 3,27	2887,81
Ba	10,08	15,36 ± 0,11	77,0
Cr	<0,001	4,48 ± 0,12	9,73
Cu	8,25	40,76 ± 0,20	40,64
Fe	303,75	7176,68 ± 20,98	9989,70
Mn	53,08	194,38 ± 0,13	207,20
Ni	1,14	12,54 ± 0,16	19,51
Pb	12,22	38,05 ± 0,20	38,12
Sr	56,17	162,31 ± 0,37	159,29
Zn	29,97	107,04 ± 0,74	115,33

A concentração do agente quelante e a duração da extração são dois fatores chave no processo. A utilização de uma solução de EDTA diluída com um tempo curto de extração, freqüentemente facilita a redistribuição das espécies metálicas retidas para a fração trocável, tão bem como aquelas ligadas aos carbonatos e óxidos de Fe/Mn e conseqüentemente melhora a mobilidade e disponibilidade das espécies metálicas no resíduo sólido.

Na Figura 21 é mostrada a eficiência de remoção do EDTA em diferentes concentrações com 18 horas de processo.

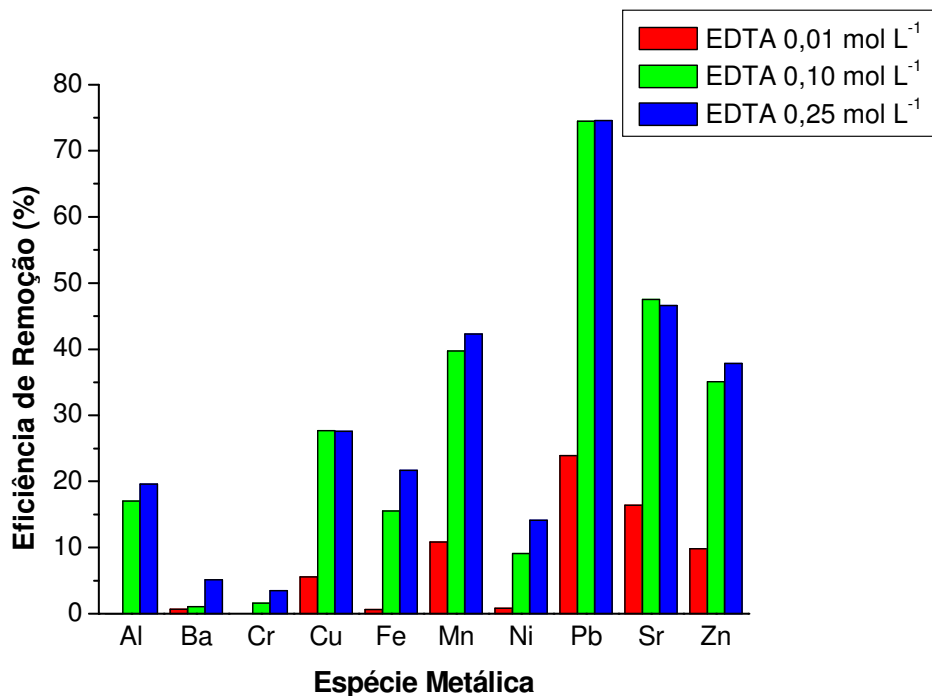


Figura 21. Eficiência de remoção da extração de 18 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o EDTA em diferentes concentrações como agente extrator.

A solução de EDTA 0,25 mol L⁻¹ foi a mais eficiente na extração de 18 horas das espécies metálicas, porém a diferença da eficiência de remoção não pareceu muito diferente em relação à extração com EDTA 0,10 mol L⁻¹, mesmo com a proporção molar de 1,5 : 1 de EDTA 0,25 mol L⁻¹ / espécies metálicas.

O Pb foi o elemento que obteve a maior remoção (74,60 %) e o cromo foi o elemento menos removido (3,50 %). A remoção do Cr pareceu menos dependente das variáveis tempo e concentração na extração com EDTA, como também verificado por Zhang e colaboradores (2009). Pois de acordo com Cheng (1967), as reações de formação de complexo do cromo (III), em meio aquoso, apresentam dificuldades devidas à inércia química natural dos íons Cr (III) fortemente solvatados, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+2}$. Por esse motivo, a determinação espectrofotométrica do cromo envolve normalmente reações com aquecimento prolongado, variando de 20 a 130 minutos, a depender do reagente, muitas vezes usando refluxo, para acelerar a reação do cromo com o ligante.

A eficiência de remoção das espécies metálicas para o EDTA 0,25 mol L⁻¹ seguiu esta ordem: Pb>Sr>Mn>Zn>Cu>Fe>Al>Ni>Ba>Cr.

De acordo com Dermont e colaboradores (2008) a eficiência de remoção das espécies metálicas com o processo químico depende das características geoquímicas do

resíduo sólido, da granulometria do resíduo, capacidade de troca catiônica, capacidade de tamponamento, teor de matéria orgânica, heterogeneidade elevada do resíduo sólido, características da contaminação das espécies metálicas (tipo, concentração e especiação das espécies metálicas), a dosagem e a química do agente extrator, e as condições de processamento (o pH da solução, tempo de residência, número de estágios da extração, o modo da adição do reagente, a relação sólido/líquido, etc.)

A baixa eficiência de remoção das espécies metálicas Al e Fe, as quais se apresentam com as maiores concentrações na massa bruta do resíduo sólido, está relacionada com as características geoquímicas do resíduo, pois estas espécies metálicas estão associadas com as frações sem mobilidade e o EDTA parece ter menos afinidade com estas frações.

Geralmente, o EDTA é eficaz em remover as espécies metálicas ligadas à fração trocável, dos carbonatos e à fração orgânica, e ele é menos eficiente em extrair as espécies metálicas ligadas à fração dos óxidos (Wasay e colaboradores, 2001).

Como verificado com a caracterização do resíduo sólido petrolífero, este contém compostos minerais e compostos orgânicos, os quais apresentam grupos funcionais hidroxilas e carboxilas. As características ácidas e básicas destes grupos funcionais contribuem para a formação das características superficiais que disputam uma importante parte na retenção das espécies metálicas, por este motivo também obteve-se dificuldade na remoção de algumas espécies metálicas.

5.3.1 Extração seqüencial em batelada das espécies metálicas controlando o pH do processo e utilizando o EDTA 0,10 mol L⁻¹ como agente extrator

O pH da solução extratora é outro fator importante e determinante na eficiência de remoção, porque este pode influenciar a retenção das espécies metálicas no solo pela adsorção (Peters, 1999) e afeta a capacidade dos agentes quelantes em extrair as espécies metálicas do resíduo com os diferentes mecanismos. Os mecanismos incluem: (1) a concentração da espécie metálica na fase aquosa (e conseqüentemente a constante de estabilidade do complexo metal – EDTA); (2) a solubilidade do agente quelante; (3) a adsorção/desorção das espécies metálicas e o fenômeno de troca catiônica (Kim e Ong, 1999).

A concentração das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração seqüencial em batelada de 6 horas para cada valor de pH com EDTA 0,10 mol L⁻¹ é mostrada na Tabela 16.

Tabela 16. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração seqüencial em batelada de 6 horas para cada valor de pH com EDTA $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Espécie Metálica	pH 4,0	pH 6,0	pH 8,0	pH 10
Al	5139,92	371,92	137,62	34,48
Ba	29,34	30,20	1415,78	12,05
Cr	16,55	8,01	0,97	0,47
Cu	41,42	23,64	7,91	2,11
Fe	10039,93	4811,93	150,15	76,15
Mn	241,19	15,69	1,85	0,71
Ni	15,88	18,54	7,10	0,86
Pb	45,00	5,14	0,37	0,31
Sr	31,52	10,41	286,79	3,59
Zn	135,50	22,62	8,43	3,34

A concentração das espécies metálicas variou muito em relação à ampla escala de pH utilizada na extração. A concentração de algumas espécies metálicas (por exemplo, Ba e Sr) aumentou com o aumento do pH. Contudo, a concentração da maioria das espécies metálicas foi maior quando utilizou-se um pH ácido na extração, como também averiguado em estudos anteriores (Elliot e Brown, 1989; Yu e Klarup, 1994).

O importante processo de remobilização das espécies metálicas no resíduo sólido incluem: (1) acidificação; (2) competitividade de adsorção de outros íons metálicos; (3) a dissolução redutiva e não-redutiva do resíduo sólido; e (4) a complexação dos íons metálicos pelos ligantes (Coughlin e Stone, 1995). As espécies metálicas ligadas aos óxidos do resíduo sólido podem ser recuperadas pela diminuição do pH porque os prótons podem promover a dissolução dos óxidos, como comprovado neste estudo. Além disso, os íons de hidrogênio são cátions competitivos no qual podem substituir as espécies metálicas adsorvidas via mecanismo de troca catiônica, e como a concentração de H^+ aumenta, as partículas da superfície geralmente se tornam crescentemente protonadas e adquire uma carga positiva, por esta razão promove a dessorção das espécies metálicas (Peters, 1999). Isto pode explicar porque a remoção na escala de pH baixo é elevada do que a remoção na escala de pH elevado. Além disso, como o pH se torna mais alto, a habilidade do EDTA para aumentar a solubilidade das espécies metálicas diminuiu porque a hidrólise é favorecida em relação a complexação pelo EDTA (Peters, 1999). Contudo, na prática o pH é normalmente controlado dentro da escala de 5 – 9 para eliminar as mudanças adversas na estrutura física e química do resíduo sólido pela solução ácida ou básica (Zhang e Lo, 2006).

Na Figura 22 é apresentada a eficiência de remoção da extração seqüencial em batelada. O Ba foi a espécie metálica que obteve maior eficiência de remoção. Em pH 8 o

bário obteve elevada remoção de 95,15 %. De acordo com os resultados mostrados na análise de DRX o bário estava presente na forma de sulfato (o qual é insolúvel). Apesar do bário também estar na sua forma amorfa, a qual não é detectada na análise de DRX. Porém, isto não influenciou na sua remoção do resíduo sólido, pois a forte habilidade de complexação do EDTA e o pH básico do meio foram preferencialmente favorecidos para a remoção do bário.

O Pb foi a segunda espécie metálica mais removida do resíduo sólido. O Pb obteve 88,06 % de remoção em pH 4. O Sr obteve 83,98 % de remoção em pH 8 e conseqüentemente ocupando o terceiro lugar na ordem da eficiência de remoção da extração seqüencial em batelada. O pH ótimo de extração para todas as espécies metálicas foi o pH 4, com exceção do Ba e Sr. Desta forma, o pH ótimo de extração das espécies metálicas com EDTA deste estudo ficou semelhante ao citado pela literatura, conforme Tabela 03.

As espécies metálicas Ba, Pb e Sr alcançaram elevada remoção em determinado valor de pH, contudo no processo de extração seqüencial completo, ou seja, a soma da remoção em todos os valores de pH, estas espécies metálicas foram removidas praticamente em suas totalidades.

A maioria das espécies metálicas alcançaram mais de 50 % de remoção no processo de extração seqüencial completo, com exceção das espécies metálicas Al, Cr, Fe e Ni.

A ordem da eficiência de remoção das espécies metálicas da extração seqüencial em batelada foi a seguinte: Ba>Pb>Sr>Mn>Zn>Al>Cu>Fe>Ni>Cr.

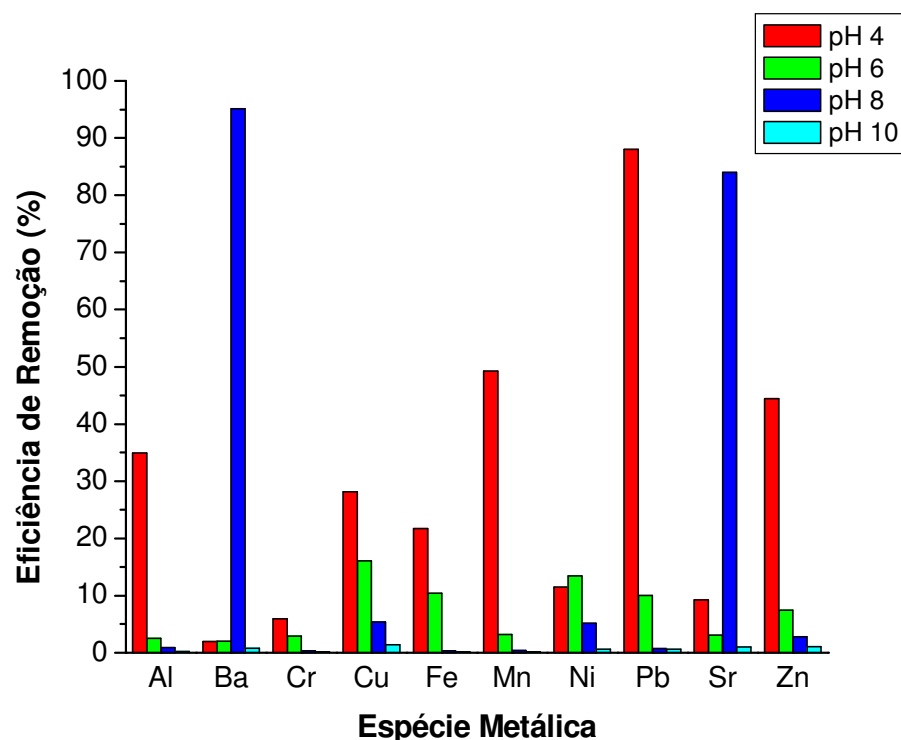


Figura 22. Eficiência de remoção da extração sequencial em batelada de 6 horas para cada valor de pH utilizando o EDTA 0,10 mol L⁻¹ como agente extrator.

A competição entre as espécies metálicas pelos sítios ligantes do EDTA é um dos fatores mais importantes no processo de extração e é dependente da concentração dos íons metálicos específicos, do pH e da constante de formação entre o íon metálico e o EDTA (Kim *et al.*, 2003). Como verificado por pesquisadores (Zhang e Lo, 2006; Kim *et al.*, 2003) a competição da complexação entre espécies metálicas com o EDTA (por exemplo, Pb, Ni e Cu) pode ocorrer em um processo de extração, pois as suas constantes de formação são muito próximas (Tabela 02).

Além disso, a forte ligação entre estas espécies metálicas e as partículas do resíduo sólido, que são ricas em minerais, argila e matéria orgânica, também resultou na baixa remoção de algumas espécies metálicas.

A baixa seletividade do EDTA causou o consumo elevado do reagente devido ao potencial de quelação com outras espécies metálicas, tal como o Ca²⁺, dissolvidas na solução de extração.

Estudos mostraram que o Ca²⁺ é o principal cátion competitivo no processo de extração de espécies metálicas de resíduos, porque o CaCO₃ é facilmente dissolvido na solução de lixiviação do EDTA no pH 4-5, assim a concentração de Ca²⁺ na solução de

lixiviação é muito elevada quando comparada as espécies metálicas de interesse para a quelação com o EDTA (Palma e Ferranteli, 2005; Sun e colaboradores, 2001).

Apesar da constante de formação (Tabela 02) do cálcio ($\log K = 10,7$) ser menor quando comparada com a maioria das espécies metálicas de interesse na extração, existe a possibilidade da complexação ser favorecida entre o Ca e EDTA. Outra razão para a grande quantidade de Ca no extrato é a sua própria dissolução tão bem quanto à troca catiônica entre o Ca^{2+} e Na^{2+} na solução (Palma, 2009). Desta forma, a grande quantidade de Ca dissolvido pode rapidamente complexar com o EDTA livre para formar Ca-EDTA, e significativamente diminuir a efetividade da extração do EDTA com as espécies metálicas de interesse (Tsang e colaboradores, 2007).

As razões para a grande remoção da extração seqüencial em batelada renovando a solução quelante são: (1) este processo remove algumas espécies metálicas residuais queladas, as quais podem estar presas no resíduo sólido (Sun *et al.*, 2001) ou re-adsorvidas nas partículas do resíduo sólido durante o primeiro estágio do procedimento de extração seqüencial; (2) o estágio inicial visou a remoção da maior parte dos cátions competitivos, e a interferência na formação do complexo metal-quelante foi por esta razão reduzido nos estágios seguintes (Poletinni *et al.*, 2007); (3) com a renovação da solução quelante obteve-se a limitação da readsorção das espécies metálicas dessorvidas e o aumento da taxa de dissolução das espécies metálicas retidas nas partículas do resíduo sólido (Strawn e Sparks, 2000).

Na extração seqüencial as espécies metálicas mais lábeis foram primeiramente extraídas, em seguida as espécies metálicas foram liberadas das formas menos móveis (isto é, da ligação com a matéria orgânica, da ligação dos óxidos de Fe/Mn ou da fração residual). Provavelmente ocorreu a dissolução dos compostos minerais do resíduo sólido (incluindo óxidos e silicatos) os quais retêm as espécies metálicas contaminantes.

Na extração das espécies metálicas, consecutivas extrações usando baixa concentração do agente quelante foram mais efetivas quando comparadas a somente uma única extração utilizando uma concentração elevada de EDTA.

5.4 Extração das espécies metálicas utilizando o ácido cítrico como agente extrator

Muitos estudos têm comprovado que o ácido cítrico, ácido tri-carboxílico, oferece um grande potencial como agente quelante na extração de espécies metálicas de resíduos sólidos (Peters, 1999).

Veeken e Hamelers (1999) conduziram um estudo de lixiviação ácida utilizando o ácido cítrico com um dos agentes extratores na remoção de espécies metálicas de um lodo de esgoto. A extração das espécies metálicas foi realizada em pH 2 a 6 com ácido

cítrico 0,10 mol L⁻¹. Os resultados revelaram que o ácido cítrico removeu 90 % de Cu e 70 % de zinco em pH 3-4.

Marchioretto *et al.* (2002) estudaram a eficiência da extração química utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos, inclusive o ácido cítrico, em um lodo de esgoto. Os resultados indicaram que em pH 3 e 4, o ácido cítrico alcançou a maior eficiência de remoção de 85 % para o Cd, Cr e Zn. Em comparação com o ácido oxálico, o ácido cítrico obteve maior eficiência de remoção para todas as espécies metálicas estudadas.

Pelo fato do ácido cítrico ser considerado um bom agente quelante para as espécies metálicas em várias pesquisas, decidiu-se também usá-lo neste estudo (Palma e Mecozzi, 2007; Peters, 1999).

Na Tabela 17 é mostrada a concentração das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 6 horas com ácido cítrico em diferentes concentrações.

Tabela 17. Concentração (mg kg⁻¹) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 6 horas com ácido cítrico em diferentes concentrações.

Espécie Metálica	Ácido Cítrico 0,01 mol L⁻¹	Ácido Cítrico 0,10 mol L⁻¹	Ácido Cítrico 0,25 mol L⁻¹
Al	40,19	3503,67	3493,99
Ba	13,14	7,94	3,87
Cr	0,30	4,64	5,14
Cu	0,22	5,59	8,14
Fe	316,96	5067,72	5247,97
Mn	4,28	157,85	146,64
Ni	0,59	4,61	3,29
Pb	<0,001	3,35	3,42
Sr	39,42	131,75	115,26
Zn	0,08	99,79	86,83

A concentração das espécies metálicas na extração de 6 horas não apresentou uma grande variação na extração quando se utilizou a solução mais concentrada de ácido cítrico (0,25 mol L⁻¹). A extração com uma solução quelante diluída pode efetivamente reduzir o risco de movimentação das espécies metálicas, uma vez que a contribuição da dissolução promovida pelo quelante é muito limitada, embora uma parte residual das espécies metálicas possa permanecer no resíduo sólido extraído, especialmente nos locais extremamente contaminados. Contudo, uma solução quelante diluída é incapaz de liberar a maioria das frações de espécies metálicas fortemente retidas no resíduo sólido (Zhang e colaboradores, 2009).

Durante um processo de extração de espécies metálicas, a concentração do agente extrator e o tempo de extração devem ser prudentemente controlados, com o

intuito de minimizar a dissolução do resíduo sólido durante a extração e evitar o problema de mobilidade das espécies metálicas no resíduo sólido extraído. Deve-se avaliar se o processo de extração é capaz de liberar a maioria das frações lábeis ou as espécies metálicas de interesse, mas também ser incapaz de conduzir significativa redistribuição das espécies metálicas retidas para as frações mais lábeis no resíduo sólido extraído. Desta forma, evita-se uma possível lixiviação no meio ambiente das espécies metálicas tóxicas que permaneceram no resíduo sólido após o processo de extração (Zhang *et al.*, 2009).

Na Figura 23 é demonstrada a eficiência de remoção da extração de 6 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.

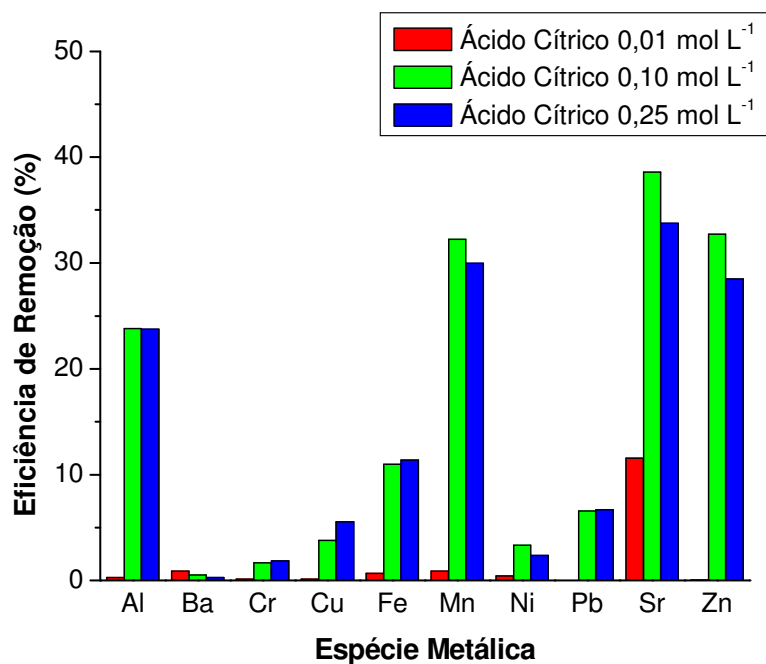


Figura 23. Eficiência de remoção da extração de 6 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.

A extração das espécies metálicas não apresentou um aumento significativo de eficiência quando utilizou-se a solução de ácido cítrico 0,25 mol L⁻¹, comparada as soluções de menores concentrações do ácido cítrico. Em relação à eficiência de extração das espécies metálicas, observou-se que a espécie metálica com mais afinidade com o ácido cítrico na extração de 6 horas foi o Sr²⁺. O ácido cítrico obteve uma baixa

eficiência de remoção para a maioria das espécies metálicas. Esta baixa eficiência de remoção pode estar relacionada com as características geoquímicas do resíduo sólido.

A liberação das espécies metálicas dos solos contaminados depende não somente das condições de extração (por exemplo, pH, concentração do reagente), mas também do modo de retenção das espécies metálicas no solo (Wasay e colaboradores, 1998).

Geralmente, o elevado teor de argila e areia no resíduo sólido proporciona uma menor eficiência de extração quelante com as espécies metálicas, porque as espécies metálicas extraídas poderiam facilmente ser adsorvidas pelos óxidos de ferro e manganês localizados na superfície destas partículas do resíduo (Zhuang e colaboradores, 2000).

O resíduo sólido foi caracterizado pela distribuição dos tamanhos das partículas na análise granulométrica. De acordo com os resultados, o resíduo sólido apresenta grande fração de silte e argila, as quais são as frações mais finas caracterizadas. Estas frações freqüentemente contêm a maior concentração das espécies metálicas contaminantes, pois apresentam a maior área superficial por unidade de volume, e desta forma, são favorecidas para os fenômenos de adsorção (Reed *et al.*, 1996).

Conforme Tabela 18, mesmo na extração de 18 horas com ácido cítrico a concentração de Ba, Cr, Cu, Ni e Pb foi muito baixa, indicando que o ácido cítrico não foi um agente extrator muito eficiente para estas espécies metálicas quando comparado com o EDTA. Contudo, a concentração das espécies metálicas Sr, Mn e Zn no extrato lixiviado da extração de 18 horas com ácido cítrico ficou semelhante em relação à extração com EDTA.

Tabela 18. Concentração (mg kg^{-1}) das espécies metálicas extraídas do resíduo sólido na extração de 18 horas com ácido cítrico em diferentes concentrações.

Espécie Metálica	Ácido Cítrico 0,01 mol L⁻¹	Ácido Cítrico 0,10 mol L⁻¹	Ácido Cítrico 0,25 mol L⁻¹
Al	34,81	4056,57	4224,76
Ba	12,69	5,78	3,76
Cr	0,46	6,51	6,94
Cu	0,59	6,13	7,27
Fe	393,41	7862,13	7876,59
Mn	5,57	185,12	180,07
Ni	1,14	7,01	4,72
Pb	< 0,001	3,83	4,01
Sr	47,36	139,24	130,58
Zn	0,16	113,54	111,99

De acordo com a Tabela 18, as concentrações das espécies metálicas na extração com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ ficaram muito próximas em relação às concentrações na extração com ácido cítrico 0,25 mol L⁻¹, sendo que o número de mols da solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ está abaixo do número de mols total das espécies metálicas. Portanto, pode-se verificar que a concentração do extrator e a proporção molar na extração não foram os fatores definitivos que contribuíram para a eficiência de remoção das espécies metálicas, mas sim as características geoquímicas deste resíduo sólido.

Na Figura 24 é mostrada a eficiência de remoção da extração de 18 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.

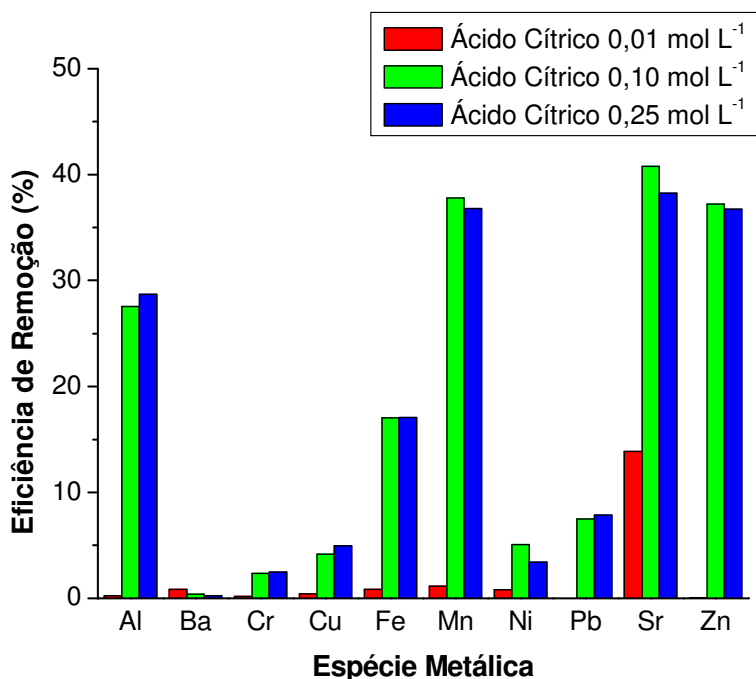


Figura 24. Eficiência de remoção da extração de 18 horas das espécies metálicas do resíduo sólido utilizando o ácido cítrico em diferentes concentrações como agente extrator.

A maior eficiência de remoção alcançada pelo ácido cítrico foi para o Sr (40,77 %) e o menor eficiência de remoção foi para o Ba (0,85 %). O Ba foi a espécie metálica que obteve menor remoção, pois está principalmente presente no resíduo na forma insolúvel, como sulfato de bário. O baixo valor de pH da solução do ácido cítrico 0,25 mol L⁻¹ (pH = 1,80) também contribuiu para esta baixa remoção do bário, pois o sulfato de bário possui

uma elevada insolubilidade em meio ácido. Além disso, a constante de estabilidade do complexo Ba-AC é muito baixa (Tabela 04), a qual também pode ter influenciado no processo de extração.

A ordem da eficiência de remoção das espécies metálicas foi a seguinte: Sr>Mn>Zn>Al>Fe>Pb>Ni>Cu>Cr>Ba. Nos resultados é mostrado que o ácido cítrico não foi efetivo como o EDTA, principalmente em relação a extração de Cu como já era esperado de acordo com a constante de formação para o complexo metal-ácido ($\log K_{Cu-AC} = 4,35$). A grande afinidade entre o ácido cítrico e o ferro ($\log K_{Fe-AC} = 12,50$) não influenciou na remoção do ferro, ocupando apenas o 5º lugar na ordem da eficiência de remoção.

O ácido cítrico foi mais eficiente em relação ao EDTA somente na extração do Al, com eficiência de remoção de 28,70 % e 19,62 %, respectivamente, utilizando a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ para ambas as soluções. Isto confirma o alto valor encontrado na literatura (Tabela 04) para a constante de estabilidade desse complexante com alumínio.

Segundo Blair e Zienty (1979) muitos quelatos metálicos se formam em uma proporção molar 1:1 entre o íon metálico e o ligante. Sob certas condições se pode formar complexos estáveis com uma proporção maior de íon metálico em relação ao ligante. Um exemplo disto é o alumínio, o qual pode formar um quelato solúvel com o ácido cítrico em uma proporção de 1,9 mols de alumínio para 1,0 mols de ácido cítrico. Este quelato é muito solúvel em pH 7,0 onde o alumínio não quelado forma hidróxido de alumínio, o qual é um gel insolúvel. Sob outras condições, pode-se necessitar mais de 1,0 mols de ligante para formar quelatos estáveis.

A baixa eficiência de remoção do ácido cítrico para algumas espécies metálicas pode estar relacionada com diversos fatores. Kirpichtchikova *et al.* (2006) indicam duas razões para a falta de correlação entre a extração da espécie metálica e a afinidade do ligante orgânico com a espécie metálica na solução: uma é a competitividade da ligação dos outros cátions com o quelante (por exemplo, o Ca), e a segunda é que as espécies metálicas são ligadas desigualmente com diversos constituintes do resíduo tendo diferentes solubilidades.

A baixa eficiência de extração do ácido cítrico para algumas espécies metálicas também é em resultado da forte retenção destas espécies no resíduo sólido. A solução de ácido cítrico extraiu as espécies metálicas solúveis e trocáveis antes de extrair as espécies metálicas mais fortemente ligadas.

6. CONCLUSÕES

As análises de caracterização do resíduo sólido, comprovou que este resíduo é altamente heterogêneo e muito complexo, devido a grande variedade de compostos orgânicos oriundos do petróleo (por exemplo os HPA's), diversos compostos minerais (principalmente os óxidos) e a elevada presença de partículas finas no resíduo (silte e argila), as quais influenciam na sorção das espécies metálicas.

Nas extrações realizadas com diferentes concentrações dos quelantes e diferentes valores de pH o EDTA foi mais eficaz em relação ao ácido cítrico na mobilização das espécies metálicas. Contudo, em condições ácidas mantidas durante a extração com ácido cítrico, a remoção do alumínio foi mais elevada quando comparada com a extração do EDTA na mesma concentração.

A eficiência de extração foi dependente da concentração do agente quelante e do tempo de extração. Na extração com EDTA, uma maior concentração e um maior tempo de extração proporcionaram uma melhor eficiência de remoção das espécies metálicas.

A concentração mais elevada de EDTA geralmente aumentou a eficiência de extração das espécies metálicas, porém o agente extrator mais concentrado apresenta muitas desvantagens na extração quelante. Pois aumentando a concentração do agente quelante em relação à disponibilidade das espécies metálicas no resíduo sólido, isto pode causar um maior consumo do agente extrator com a dissolução das espécies metálicas indesejáveis, ao contrário do aumento na remoção das espécies metálicas desejadas.

A utilização da solução de EDTA mais concentrada também apresenta dificuldades operacionais no processo de extração, pois o EDTA muito concentrado precipita em pH ácido, desta forma contribuindo para a limitação da eficiência de remoção das espécies metálicas.

Além disso, a toxicidade do EDTA aumenta com o uso de uma concentração mais elevada deste agente quelante. Utilizando uma solução do agente quelante com menor concentração na extração das espécies metálicas, o custo no tratamento do extrato lixiviado seria menor.

O pH do processo foi outro fator chave na extração das espécies metálicas utilizando o EDTA como agente extrator. Na extração seqüencial realizada em meio básico o bário obteve 95,15 % de remoção e o pH ácido favoreceu a remoção de 88,06 % de Pb. Na extração seqüencial, o Sr obteve uma remoção de 83,98 % em pH 8, ocupando o terceiro lugar na ordem de eficiência de remoção das espécies metálicas. A maioria das espécies metálicas obteve maior eficiência de remoção em pH ácido. As espécies metálicas Ba, Pb e Sr foram praticamente removidas na totalidade no processo completo de extração seqüencial.

Os principais fatores que contribuíram para a baixa eficiência de remoção pelo EDTA para algumas espécies metálicas foram: a alta complexidade e heterogeneidade deste resíduo sólido petrolífero, as características geoquímicas do resíduo, a presença de matéria orgânica nesta amostra e o elevado teor de Ca^{2+} na massa bruta do resíduo sólido.

A boa eficiência de remoção das espécies metálicas no resíduo sólido pelo EDTA comprovou que o EDTA tem o potencial para remediar o resíduo sólido deste estudo. Isto é devido à forte capacidade de complexação do EDTA com as respectivas espécies metálicas e a formação dos complexos metal-EDTA estáveis.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma sugestão de reciclagem para o resíduo sólido após a extração com EDTA, seria a sua incorporação à massa argilosa para fabricação de blocos cerâmicos de vedação utilizados na construção civil, visando diminuir o impacto provocado pelo resíduo no meio ambiente e no ecossistema local. Além disso, diminui o custo para gerenciamento do resíduo ao minimizar a quantidade de resíduo a ser disposto em aterros e diminui o custo na aquisição de insumos para a fabricação dos blocos cerâmicos ao utilizar o resíduo sólido como matéria-prima.

A reciclagem do EDTA é um parâmetro fundamental no processo de extração de espécies metálicas a fim de evitar a liberação deste agente quelante tóxico no meio ambiente e reduzir custos no processo. Uma possibilidade de recuperação do EDTA pode ser realizada com uma etapa preliminar de evaporação, para reduzir o volume do extrato, seguida por uma etapa de acidificação com o objetivo de precipitar o EDTA e por fim uma etapa de filtração e secagem. Após estas etapas o EDTA poderá retornar ao processo de extração das espécies metálicas do resíduo sólido. As espécies metálicas presentes no extrato também podem ser precipitadas, desta forma evitando a disposição destas espécies metálicas poluentes no meio aquático e conseqüente degradação deste.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M.D.; PRASHER, S.O.; HENDERSHOT, W.H. **Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils.** Environmental Pollution, v. 147, p. 781–790, 2007.
- ACAR, V.B.; ALSHAWABKEH, A. **Principles of electrokinetic remediation.** Environmental Science and Technology, v. 27, p. 2638-2647, 1993.
- ABUMAIZAR, R. J.; KHAN, L. I. **Laboratory investigation of heavy metal removal by soil washing.** J. Air. Waste Manage. v. 46, p. 765–768, 1996.
- ABUMAIZAR, R.J.; SMITH, E.H. **Heavy metal contaminants removal by soil washing.** Journal of Hazardous Materials, v. 70 p. 71–86, 1999.
- AL-FUTAISI, A.; JAMRAH, A.; YAGHI, B.; TAHA, R. **Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman.** Journal of Hazardous Materials, v.141,p.557-564, 2007.
- AMARAL, S.P.; DOMINGUES, G. H. **Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos.** In: Congresso Brasileiro de Petróleo. São Paulo, p. 1-13, 1990.
- ASIA, I. O.; ENWEANI, I. B.; EGUAVOEN I. O. **Characterization and treatment of sludge from the petroleum industry.** African Journal of Biotechnology, v.5, p.461-466, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: **Solo – Análise Granulométrica.** Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13600 **Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 °C.** Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: **Rochas e solos.** Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Procedimento para classificação de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: **Procedimento para solubilização de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: **Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.
- ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. **TPH – Total Petroleum Hydrocarbons.** 1999. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html> .Acesso em 13 fev. 2010.
- AZAMBUJA, E., CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. **Contaminação dos solos por LNAPL: discussões sobre diagnóstico e remediação.** 200. Disponível em: <http://www.azambuja.com.br/acervo/geosul2000.pdf> . Acesso em : 13 fev. 2010.
- BABEL, S.; DACERA, M. D. **Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review.** Waste Management, v. 26 p. 988-1004, 2006.
- BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** 2ª ed. Editora Edgard Blucher/Editora da UNICAMP, 1985.

- BISH, D. L.; Reynold, R. C. **Sample preparation for X ray diffraction**. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, D. C. Cap. 4, p. 73-97, 1989.
- BLAIR, G. T.; ZIENTY, M. F. **Citric Acid: Properties and Reactions**. Citro-tech Division, Miles Laboratories, Inc. Elkhart, Indiana, 1979.
- BLAYLOCK, M.J.; SALT, D.E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B.D.; RASKIN, I. **Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents**. Environmental Science and Technology, v. 31, p. 860-865, 1997.
- BORGMANN, U.; NORWOOD, W.P. **EDTA Toxicity and background concentrations of copper and zinc in *Hyaella azteca***. Canadian Journal of Fish and Aquatic Science v. 52, p. 875-881, 1995.
- BURTON, D. J. e RAVISHANKAR, K. **Treatment of Hazardous Petrochemical and Petroleum Wastes**. Current, New and Emerging Technologies. 1 ed. New Jersey, Noyes Publications, 1989.
- BUYUKKAMACI, N.; KUCUKSELEK, E. **Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge**. Journal of Hazardous Materials, v. 144, p. 323-327, 2007.
- CHANG, C.Y.; SHIE, J.L.; LIN, J.P.; WU, C.H.; LEE, D.J.; CHANG, C.F. **Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge**. Energy & Fuels, v.14, p. 1176-1183, 2000.
- CHENG, K.L. **Spectrophotometric determination of chromium with xylenol orange and methylthymol blue**. Talanta, v.14, n.7, p. 875-877, 1967.
- COSTA, G. S. **Proposta para recuperação do sulfato de bário no resíduo sólido proveniente da pirólise da borra de petróleo da PETROBRAS (UNSEAL-BSC)**. 51p. Trabalho de Conclusão de Estágio (Química Industrial) – Universidade da Região de Joinville – Univille, Joinville, 2006.
- COUGHLIN, B.R.; STONE, A.T. **Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} and Pb^{II}) onto goethite: effects of acidification, Fe^{II} addition, and Picolinic-acid addition**. Environmental Science and Technology, v. 29, p.2445–2455, 1995.
- CURTIUS, A. J. **Revista de Química Industrial**, v.20, p.681-685, 1991.
- DERMONT, G.; BERGERON, M.; MERCIER, G.; RICHER-LAFLÈCHE, M. **Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications**. Journal of Hazardous Materials, v. 152, p. 1–31, 2008.
- DOORAN, J. W.; JONES, A.J. **Methods for Assessing Soil Quality**. SSSA Special Publication n. 49. Madison: Soil Science Society of America, 410p., 1996.
- DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; TODOLI, J. L.; MERMET, J. M. **Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Spectrochimica Acta, Part B. 53 : 593, 1998.
- DUARTE, A. P. L. **Avaliação de Propriedades Termo-Hidráulicas de Solos Requeridas na Aplicação da Técnica de Dessorção Térmica**. Tese de doutorado, DEC, PUC-RIO, RJ, 2004.
- EHSAN, S.; PRASHER, S.O.; MARSHALL, W.D. **A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil**. J. Environ. Qual. v. 35, p. 2084–2091, 2006.

- ELLIOT, H.A.; BROWN, G.A. **Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils.** Water, Air, and Soil Pollution, v. 45, p. 361-369, 1989.
- EVANGELOU, M.W.H.; EBEL, M.; SCHAEFFER, A. **Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soils. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents.** Chemosphere, v. 68, p. 989-1003, 2007.
- FINZGAR, N.; LESTAN, D. **Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA.** Chemosphere, v. 66, p. 824-832, 2007.
- FRANÇA, F.P.; SILVA, L.J.; OLIVEIRA, F.J.S. **Treatment of oily sludges in soil – a field study.** New Biotechnology, v.25, 2009.
- FRANCIS, M.; STEHMEIER, L. **Biotreatment of waste oil and sludges.** In: W. Gould, et al. (Eds.), Proceedings of the 8th Annual General Meeting of BIOMINET, Calgary, Alberta, Canada, October 31, p. 55, 1991.
- FRTR – Federal Remediation Technologies Roundtable **Solidification/Stabilization: Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation).** Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>. Acesso em 10 fev. 2009.
- GARCIA-DELGADO, R.A.; RODRIGUEZ-MAROTO, J.M.; GOMEZ-LAHOZ, C.; VEREDA-ALONSO, C.; GARCIA-HERRUZO, F. **Soil flushing with EDTA solutions: A model for channeled flow.** Separation Science and Technology, v.33, p.867-886, 1998.
- GIDARAKOS, E., GIANNIS, A. **Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH.** Water, Air, and Soil Pollution, v. 172, p. 295-312, 2006.
- GREENFIELD, S.; JONES, I. L. I.; BERRY, C. T. **High-pressure plasma as spectroscopic emissions sources.** Analyst, v. 89, p. 713, 1964.
- GRCMAN, H.; VELIKONJA-BOLTA, S.; VODNIK, D.; KOS B.; LESTAN, D. **EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity.** Plant and Soil, v. 235, p. 105-114, 2001.
- HANSON, A.T.; SAMANI, Z.; DWYER, B.; JACQUEZ, R. **Heap leaching as a solvent-extraction technique for remediation of metals-contaminates soils.** In: Sabatini, D.A., Knox, R.C. (Eds.), Transport and Remediation of Subsurface Contaminants. ACS Symposium Series, No. 491. American Chemical Society, Washington DC, USA, p. 108-121, 1992.
- HEBERT, C. G. **Mass Spectrometry Basics.** CRC Press, Boca Raton, Flórida, 2002.
- HEITMANN, U.; SCHÜTZ, M.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S. **Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array.** Spectrochimica Acta Part B 51, p.1095-1105, 1996.
- HONG, A.; JIANG, W.M. **Factors in the selection of chelating agents for extraction of lead from contaminated soil: effectiveness, selectivity, and recoverability.** In: Nowak, B., VanBriesen, J.M. (Eds.), Biogeochemistry of Chelating Agents. ACS Symposium Series, No. 910. American Chemical Society, Washington DC, USA, p. 421-431, 2005.
- HOUK, R. S. **Elemental and isotopic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry.** Accounts of Chemical Research, v. 27, p.333-339, 1994.

- HUANG, J.W.; CHEN, J.J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. **Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction.** Environmental Science and Technology, v. 31, p. 800-805, 1997.
- HUANG, M.; LEHN, S. A.; ANDREWS, E. J.; HIEFTJE, G. M. **Comparison of electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz.** Spectrochimica Acta, Part B. 52 : 1173, 1997.
- JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**, 1a ed. Black & Son Ltd., London, 1992.
- KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. **An overview and analysis of site remediation technologies.** Journal of Environmental Management, v. 71, p. 95-122, 2004.
- KLEIN, J. **Possibilities, limits, and future developments of soil bioremediation.** In: H.J. Rehm, G. Reed (Eds.), Environmental Processes. II. Soil Decontamination, Biotechnology, vol. 11b, 2nd ed., Wiley VCH, Weinheim, FRG, p. 465, 2000.
- KIM, C.; LEE, Y.; ONG, S.K. **Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils.** Chemosphere, v. 51, p. 845-853, 2003.
- KIM, C., ONG, S.K. **The selective reaction of lead and amorphous iron with EDTA in lead sulfate-contaminated soil system.** Korean Journal of Environmental Engineering Research, v. 3, p. 167-174, 1998.
- KIM, C; ONG, S.K. **Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater.** Journal of Hazardous Materials, v.69, p. 273-286, 1999.
- KIM, C.S., ONG, S.K. **Effects of amorphous iron on extraction of lead-contaminated soil with EDTA.** Pract. Period. Haz., Toxic Radioact. Waste Manage., v. 4, p. 16-23, 2000.
- KIRPICHCHIKOVA, T.A.; MANCEAU, A.; SPADINI, L.; PANFILI, F.; MARCUS, M.A.; JACQUET, T. **Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v.70, p. 2163-2190, 2006.
- KO, I.; CHANG, Y.Y.; LEE, C.H.; KIM, K.W. **Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction.** Journal of Hazardous Materials, v.127, p. 1-13, 2005.
- KOS, B.; LESTAN, D. **Chelator induced phytoextraction and in situ soil washing of Cu.** Environmental Pollution, v.132, p. 333-339, 2004.
- LEE, C.C.; MARSHALL, W.D. **Recycling of complexometric extractants to remediate a soil contaminated with heavy metals.** Journal of Environmental Monitoring, v.4, p. 1-6, 2002.
- LESTAN, D.; LUO, C. L.; LI, X. D. **The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review.** Environmental Pollution, v. 153, p. 3-13, 2008.
- LIM, J.M.; SALIDO, A.L.; BUTCHER, D.J. **Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodisks.** Microchemical Journal, v. 76, p. 3-9, 2004.

- LIM, T.T.; CHUI, P.C.; GOH, K.H. **Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil.** Chemosphere, v. 58, p. 1031–1040, 2005.
- LUO, C.L.; SHEN, Z.G.; LI, X.D. **Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS.** Chemosphere, v. 59, p. 1-11, 2005.
- LUO, C.L.; SHEN, Z.G.; LI, X.D. **Plant uptake and the leaching of metals during the hot EDDS-enhanced phytoextraction process.** International Journal of Phytoremediation, v.9, p. 181-196, 2007.
- MAGDOFF, F. **Building Soils for Better Crops: Organic Matter Management.** Lincoln: Univ. of Nebraska Press, 433p., 1992.
- MARCHIORETTO, M.M.; BRUNING, H.; LOAN, N.T.P.; RULKENS, W.H. **Heavy metals extraction from anaerobically digested sludge.** Water Science Technology, v. 46, p.1–8, 2002.
- MARKS, R.E.; FIELD, S.D. Field, WOJTANOWICZ, A.K.; BRITENBECK, G.A. **Biological treatment of petrochemical wastes for removal of hazardous polynuclear aromatic hydrocarbon constituents.** Water Sci. Technol., v.25, p. 213, 1992.
- MEANS, J.L.; KUCAK, T.; CRERAR, D.A. **Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications.** Environmental Pollution Serial B1, p. 45-60, 1980.
- MOUTSATSOU, A.; GREGOU, M.; MATSAS, D.; PROTONOTARIOS, V. **Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities.** Chemosphere, v.63, p.1632–1640, 2006.
- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. **An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments.** Journal of Hazardous Materials, v.85, p. 145–163, 2001.
- NASCIMENTO, C.W.A. XING, B. **Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and accumulation.** Sci. Agríc., v. 63, p. 299-311, 2006.
- NEDER, L T. C. **Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais.** Tese (Doutorado em Saúde Pública)- Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- NORDRUM, S. B.; FYOCK, L.; FINDLAY, M. **Treatment of production tank bottom sludge by composting.** In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS HELD, 67 th. Washington, 1992.
- NORTEMANN, B. **Biodegradation of EDTA.** Applied Microbiology and Biotechnology, v. 51, p. 751-759, 1999.
- NOWACK, B. **Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents.** Environmental Science and Technology, v. 36, p. 4009-4016, 2002.
- OADES, J.M. **An Introduction to Organic Matter in mineral Soils. In: Mineral Environments.** 2a ed. SSSA Book Series n. 1. Madison: Soil Science Society of America, p. 89-159, 1996.
- OLAJIRE, A. A.; ODERINDE, R.A. **Study of aromatic hydrocarbons in heavy residual oils by a combination of spectroscopic analytical techniques.** Journal of African Earth Sciences, v. 27, p. 165-174, 1998.

- OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando argila natural e bentonita.** Santa Catarina: UFSC. Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental, 2003.
- PALMA, L.D.; FERRANTELLI, P. **Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction.** Journal of Hazardous Materials, v. 122, p. 85–90, 2005.
- PALMA, L. D.; MECOZZI, R. **Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents.** Journal of Hazardous Materials, v.147, p. 768–775, 2007.
- PAPASSIOPI, N.; TAMBOURIS, S.; KONTOPOULOS, A. **Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching.** Water, Air ,Soil and Pollution, v. 109, p. 1–16, 1999.
- PECHINI , M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** United States Patent Office 1967.
- PETERS, R.W. **Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils.** Journal of Hazardous Materials, v. 66, p. 151–210, 1999.
- PETERS, R.W.; SHEM, L. **Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil.** In: Vandegrift, F., Reed, D.T., Tasker, I.R. (Eds.), Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants. ACS Symposium Series, No. 509. American Chemical Society, Washington DC, USA, p. 70-84, 1992.
- PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO SA. **N-2622: Classificação, armazenamento temporário, transporte, tratamento e disposição de resíduos sólidos oleosos.** Rio de Janeiro, 2008.
- POLETTINI, A.; POMI, R.; ROLLE, E. **The effect of operating variables on chelant assisted remediation of contaminated dredged sediment.** Chemosphere, v. 66, p. 866–877, 2007.
- PRAME, P.; VISSANU, M.; CHATVALEE, K.; PRAMOCH, K.; THIRASAK, R. ; BOONYARACH, K. **Pyrolysis of API separator sludge.** J. Anal. Appl. Pyrolysis v.69, p.547-560, 2003.
- PUROHIT, H.J.; KHANNA, P. **Process for recovery of hydrocarbon from oil emulsions and oily sludges.** Studies in Environmental Science, v.66, p. 489-495, 1997.
- REED, B.E.; CARRIERE, P.C.; MOORE, R. **Flushing of a Pb II contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂.** J. Environ. Eng. v. 122, p. 48–50, 1996.
- REDDY, K.R.; CHINTHAMREDDY, S. **Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils.** Soil Sediment Contam., v.9, p. 449–462, 2000.
- ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais.** 2 ed. São Paulo: CETESB, 1993.
- ROMKENS, P.; BOUWMAN, L. JAPENGA, J. DRAAISMA, C. **Potential drawbacks of chelat-enhanced phytoremediation of soils.** Environmental Pollution, v.116, p. 109-121, 2002.
- SANDRONI, V; SMITH, CMM. **Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.** Analytica Chimica Acta, v.468, p. 335-344, 2002.

- SHIE, J.L.; CHANG, C.Y.; LIN, J.P.; WU, C.H.; LEE, D.J. **Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 75, p. 443-450, 2000.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação epectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E. COSTA, A. C. S. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos**. Química Nova, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; MCGRATH, S.P. **Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA**. Environmental Pollution, v.113, p. 111–120, 2001.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução da 5a edição, Porto Alegre : Bookman, 2002.
- SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. Cidade do México: Thomson, 2005.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8a edição norte-americana. São Paulo : Thomson Learning, 2006.
- STRAWN, D.G., SPARKS, D.L. **Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil**. Soil Science Society of America Journal, v. 64, p. 144–156, 2000.
- TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. **Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents**. Environmental Science and Technology, v. 38, p. 937-944, 2004.
- TERRATHERM, A. **Demonstration of In Situ Thermal Desorption Thermal Blankets and Wells**, TerraTherm Environmental Services, Inc.,p. 01-04, 1997.
- TSANG, D.C.W.; ZHANG, W.H.; LO, I.M.C. **Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of contaminated soils**. Chemosphere, v.68, p. 234–243, 2007.
- TSALEV, D. L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. **Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in ET AAS**. Part 1. Optimization studies. Journal Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p.1003-1009, 1995.
- UDOVIC, M.; LESTAN, D. **Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching**. Chemosphere, v.74, p. 1367–1373, 2009.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **A citizen's Guide to Thermal Desorption**, Publication EPA/542/F/96/005, 1999.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**, Publication EPA 510/B-94/003, v. I, 1p, 1995.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document – EPA 540/R-95/128**. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.
- USEPA METHOD 3051A - **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils**, 2007.
- USEPA SW-846 – United States Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluating solid waste**. Physical/Chemical methods, 2007.

- VAN BENSCHOTEN, J.E.; MATSUMOTO, M.R. **Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils.** Journal Environmental Eng. v. 123, p. 217–224, 1997.
- VANDEVIVERE, P.; HAMMES, F.; VERSTRAETE, W.; FEIJTEL, T.; SCHOWANEK, D. **Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS.** Journal of Environmental Engineering, v.127, p. 802-811, 2001.
- VEEKEN, A.H.M.; HAMELERS, H.V.M. **Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids.** Water Science Technology, v. 40, p. 129–136, 1999.
- VISVANATHAN, C. **Hazardous waste disposal.** Resources, Conservation and Recycling v.16, p. 201-202, 1996.
- VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa.** São Paulo: Mestre Jou, 165 p. 1981.
- WASAY, S.A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. **Retention formof heavy metals in three polluted soils.** J. Soil. Contam., v.7, p. 103–119, 1998.
- WASAY,S.A.;BARRINGTON,S.F.;TOKUNAGA,S. **Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by metals: soil flushing in columns.** Water, Air, and Soil Pollution, v.127, p. 301–314, 2001.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry.** Wiley-VCH, Weinheim, New York, USA, 1999.
- WOOD, P.A. **Remediation Methods for Contaminated Sites: In Contaminated Land and its Reclamations.** Thomas Telford, London, p.47-71, 1997.
- XIA, W.; GAOA, H.; WANGA, X.; ZHOUB, X.; LIUA, Y.; FANA, T.; WANGA, X. **Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants.** Journal of Hazardous Materials, v.164, p. 936–940, 2009.
- XU, Y.; ZHAO, D. **Removal of copper from contaminated soil by use of poly (amidoamine) dendrimers.** Environmental Science and Technology, v. 39, p. 2369-2375, 2005.
- YEUNG, A.T.; HSU, C.N.; MENON, R.M. **EDTA enhanced electrokinetic extraction of lead.** Journal of Geotechnical Engineering, v. 122, p. 666-673, 1996.
- YU, J.; KLARUP, D. **Extraction Kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate.** Water, Air, Soil and Pollution, v. 75, p. 205-225, 1994.
- ZHANG, W.; LO, I.M.C. **EDTA-enhanced washing for remediation of Pb-and/or Zn-contaminated soils.** J. Environ. Eng., v. 132, p. 1282–1288, 2006.
- ZHANG, W.; HUANG, H.; TAN, F.; WANG, H.; QIU, R. **Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils.** Journal of Hazardous Materials, 2009.
- ZHIQI, W; QINGJIE, G; XINMIN, L; CHANGQING, C. **Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil Sludge under Various Heating Conditions.** Energy & Fuels, v. 21, p. 957-962, 2007.
- ZOU, Z.; QIU, R.; ZHANG, W.; DONG, H.; ZHAO, Z.; WEI, T.Z.X.; CAI, X. **The study of operating variables in soil washing with EDTA.** Environmental Pollution, v. 157, p. 229–236, 2009.